

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Partial translation from line 1 of the left column on page 2 to line 21 of the left column on page 3

[Claims]

5 [Claim 1] A silver halide emulsion containing silver halide grains having a cover layer configured with at least two kinds of halides, wherein the composition of at least one halide, besides the halide with the greatest molar fraction, of the cover layer of the grains has a variation
10 coefficient of inter-grain distribution of 25% or less.

[Claim 2] A silver halide emulsion containing silver halide grains having a cover layer configured with at least two kinds of halides, wherein the composition of at least one halide, besides the halide with the greatest molar
15 fraction, of the cover layer of the grains has a variation coefficient of intra-grain distribution of 45% or less.

[Claim 3] A silver halide emulsion containing silver halide grains having a cover layer configured with at least two kinds of halides, wherein the composition of at least
20 one halide, besides the halide with the greatest molar fraction, of the cover layer of the grains has a variation coefficient of intra-grain distribution of 25% or less, and that of intra-grain distribution of 45% or less.

[Claim 4] The silver halide emulsion according to any of
25 claims 1 to 3 wherein the silver halide grains have a grain diameter distribution of 25% or less.

[Claim 5] The silver halide emulsion according to any of

claims 1 to 4 wherein tabular grains having aspect ratios of 2 or more account for 50% or more of the total projected area of the silver halide grains.

[Claim 6] The silver halide emulsion according to any of
5 claims 1 to 5 wherein the silver halide is silver iodobromide.

[Claim 7] The silver halide emulsion according to any of claims 1 to 5 wherein the silver halide is silver chlorobromide.

[Claim 8] The silver halide emulsion according to any of
10 claims 1 to 5 wherein the silver halide is silver iodochloride.

[Claim 9] The silver halide emulsion according to any of claims 1 to 5 wherein the silver halide is silver iodobromochloride.

15 [Claim 10] The silver halide emulsion according to claim 6 wherein the silver iodide content of the silver halide is from 0.05 to 25 mol%.

[Claim 11] A silver halide photographic lightsensitive material comprising a support having thereon a silver halide
20 emulsion layer containing the silver halide emulsion according to any of claims 1 to 10.

[Claim 12] The silver halide photographic lightsensitive material according to claim 11 wherein a silver halide photographic lightsensitive material-constructing layer
25 contains a leuko dye that provides a silver image with a blue image.

[Claim 13] A method for processing a silver halide

photographic lightsensitive material, the method comprising processing the silver halide photographic lightsensitive material according to claim 11 or 12 with an automatically developing apparatus.

- 5 [Claim 14] An X-ray image forming method comprising applying X-rays while keeping the emulsion layer of the silver halide photographic lightsensitive material of claim 11 or 12 in contact with a fluorescent surface of a fluorescent intensifying screen, thereby conducting image-wise
10 exposure.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Field of Industrial Use]

- The present invention relates to a silver halide
15 emulsion, to a silver halide photographic lightsensitive material, which is hereinafter also called a lightsensitive material simply, to a method for processing a silver halide photographic lightsensitive material, and to an X-ray image forming method, which is hereinafter also called an image
20 forming method simply.

[0002]

[Prior art]

- In recent years, with respect to the development processing of lightsensitive materials, rapidness in the
25 processing time has been desired increasingly.

[0003]

For example, in the medical field, while the number

of photographed lightsensitive materials has increased due to the spread of a fixed term physical check-up and complete physical examination, etc. and the increase in the check-up including the diagnosis in general medical examinations, etc., it is necessary to tell a person examined about the result of the examination as immediately as possible. Furthermore, although the opportunities of angiographic photographing, intraoperative photographing, etc. are also increasing steadily, the operators in these fields essentially need to look at the photographs taken after a shortest time. In order to fill these requests, it is necessary to promote diagnostic automation (photography, conveyance, etc.) and it is necessary also to process lightsensitive materials much more quickly.

15 [0004]

Moreover, reducing a development processing solution to be replenished is also required strongly. The reduction of the amount of development wastes has been required from the viewpoint of environmental preservation. In response to the fact that the dumping of industrial wastes in the ocean was forbidden at the end of 1995, the above-mentioned requests have become strong increasingly.

[0005]

To fill the requirements for rapid processing and processing with reduced replenishment, it is necessary to tackle a system comprising a lightsensitive material, a processing solution and a processing apparatus as a whole.

In particular, the development of lightsensitive materials to be processed is important.

[0006]

To reduce the amount of processing wastes requires
5 enhancement of developability and, therefore, silver halide grains with a high covering power such that a high density can be obtained from a small amount of silver are desirable. It is known that tabular grains are suitable from the viewpoints of photographic speed, graininess, sharpness and
10 color-sensitizing efficacy.

[0007]

Conversely, reduction in grain size or grain thickness of silver halide grains results in increase in light scattering of a blue light component of the silver that is
15 formed in the development processing. Thus, a strongly yellowish light is formed, resulting in a silver image to be yellowish.

[0008]

Further, it is known that reducing the silver iodide
20 content of silver halide grains is desirable for acceleration of developing speed or fixing speed. For the problems to be solved such as reduction in fogging and increase in sensitivity, conditions of the halogen composition in the surface of silver halide grains and inside the grains are
25 important.

[0009]

JP-A-60-254032 discloses that a high speed, a high

gamma (γ), and a good graininess are attained by means of an emulsion containing grains having a core containing 5 mol% or more of silver iodide and a shell containing silver iodide at an iodide content lower than that of the core wherein
5 the relative standard deviation of silver iodide content of the individual grains is 20% or less. This document does not mention the halide composition in the outermost surface of the individual grains, the uniformity of iodide distribution at a certain depth from the outermost surface,
10 or the uniformity between grains.

[0010]

As mentioned above, there are no examples where the variation of halogen composition in the outermost surface of individual grains or the variation, between grains, of
15 halogen composition at a certain depth from the outermost surface of individual grains is discussed and no methods for controlling those variations. Furthermore, the effects of those factors have not been clarified.

[0011]

20 [Objects of the Invention]

Accordingly, a first object of the present invention is to provide a silver halide emulsion and a light sensitive material, both exhibiting a low fogging and a high speed, also exhibiting a high covering power (CP) and an improved
25 silver tone, and being excellent in rapid processing suitability and low replenishment processing suitability.

[0012]

A second object is to provide a method for processing a lightsensitive material having such performances rapidly and with safety by an environmentally suitable method.

[0013]

- 5 A third object is to provide an X-ray image forming method using a lightsensitive material having such performances.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-125874

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 C 1/00		G 0 3 C 1/00	A
1/035		1/035	A
			H
1/35		1/35	
5/17		5/17	
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 56 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-289803	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号
(22) 出願日	平成 9 年(1997)10月22日	(72) 発明者	木村 葉子 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	嶋 徹男 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内
		(72) 発明者	岩崎 景子 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会 社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀写真感光材料、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法、X線画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 低カブリで高感度、さらには高カバリングパワー (C P) で銀色調が改良され、迅速処理適性及び低補充処理適性に優れたハロゲン化銀乳剤、感光材料、迅速にかつ安全に、環境適性のある処理方法、X線画像形成方法の提供。

【解決手段】 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子間分布の変動係数が25%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤、組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤または組成の粒子間分布の変動係数が25%以下であり、かつ組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料及びその処理方法、X線画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子間分布の変動係数が25%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子内分布の変動係数が25%以下であり、かつ、組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項4】 ハロゲン化銀粒子の粒径分布が25%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項5】 ハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項6】 ハロゲン化銀が沃臭化銀であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 ハロゲン化銀が塩臭化銀であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項8】 ハロゲン化銀が沃塩化銀であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項9】 ハロゲン化銀が沃臭塩化銀であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項10】 ハロゲン化銀の沃化銀含有率が0.05～25モル%であることを特徴とする請求項6に記載のハロゲン化銀乳剤。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀乳剤層を支持体上に設けたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項12】 ハロゲン化銀写真感光材料構成層中に銀画像に対して青色画像を与えるロイコ染料を含有することを特徴とする請求項11に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項13】 請求項11又は12に記載のハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項14】 請求項11又は12に記載のハロゲン化銀写真感光材料を乳剤層と蛍光増感紙の蛍光面とを密着させてX線照射することにより像露光を行うことを特徴とするX線画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう）、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法、X線画像形成方法（以下、単に画像形成方法ともいう）に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、感光材料の現像処理に関しては、処理時間の迅速化が益々望まれている。

【0003】例えば医用分野では定期健康診断、人間ドックなどの普及、一般診療における診断を含めた検査の増加等により、感光材料の撮影枚数が増加する一方で、受診者には出来るだけ早急に結果を知らせる必要がある。更に最近では、血管造影撮影、術中撮影等も増加の一途をたどっているが、これらは本質的に少しでも短時間で写真を見る必要がある。これらの要望を満たすには、診断の自動化（撮影、搬送など）を促進すると共に、感光材料を一層迅速に処理する必要があるわけである。

【0004】また、現像処理液の低補充化も、強く求められている。従来からも環境保全の観点から現像処理廃液量の低減は求められていたが、1995年末に産業廃棄物の海洋投棄が禁止されたのを受けて、益々その要求は強まっている。

【0005】これらの迅速処理、低補充処理への要求に対しては、感光材料、処理液、処理機を含むシステム全体として取り組む必要があるが、特に処理される感光材料の開発は重要である。

【0006】処理廃液量を低減するためには、現像性を向上させる必要があることから、少ない銀量で高濃度が得られる高カバーリングパワーのハロゲン化銀粒子が望ましく、感度、粒状性、シャープネス、色増感効率などの点から平板状粒子が適していることが知られている。

【0007】しかしその反面、ハロゲン化銀粒子の粒子サイズや粒子厚みが減少すると、現像処理において形成される銀の青色光成分の光散乱が増し、黄色味の強い光となるため、銀画像が黄色味を帯びる結果となる。

【0008】また、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率を低下させることが、現像速度や定着速度を促進するために好ましいことが知られており、低カブリ、高感度化といった課題に対しては、ハロゲン化銀粒子表面及び内部のハロゲン組成の状態は重要である。

【0009】特開昭60-254032号では沃化銀を5モル%以上含むコアとそれより低沃度のシェルを持つ粒子において、個々の粒子の沃化銀含有率の相対標準偏

差を20%以下とした乳剤により、高感度、高ガンマ(γ)、優れた粒状性を達成したとしているが、個々の粒子の最表面のハロゲン組成、もしくは最表面から一定の深さにおける沃度均一性、もしくは粒子間の均一性については何ら示唆されていない。

【0010】このように、これまで、個々の粒子の最表面、もしくは最表面から一定の深さにおいてのハロゲン組成の粒子間のばらつきを論じた例はなく、また、それらをコントロールする方法も知られておらず、更にはその効果も明らかにされていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の第1の目的は低カブリで高感度、さらには高カバリングパワー(CP)で銀色調が改良され、迅速処理適性及び低補充処理適性に優れたハロゲン化銀乳剤及び感光材料を提供することである。

【0012】第2の目的は、このような性能を有した感光材料を、迅速にかつ安全に、環境適性のある方法で処理する方法を提供することである。

【0013】第3の目的はこのような性能を有した感光材料を用いたX線画像形成方法を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

1. 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子間分布の変動係数が25%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0015】2. 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0016】3. 少なくとも2種のハロゲン化物から構成される被覆層を有するハロゲン化銀粒子を含有し、該粒子の被覆層のハロゲン化物のモル分率が最大でないものの少なくとも1つの組成の粒子内分布の変動係数が25%以下であり、かつ、組成の粒子内分布の変動係数が45%以下であることを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0017】4. ハロゲン化銀粒子の粒径分布が25%以下であることを特徴とする1～3のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0018】5. ハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする1～4のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0019】6. ハロゲン化銀が沃臭化銀であることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0020】7. ハロゲン化銀が塩臭化銀であることを

特徴とする1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0021】8. ハロゲン化銀が沃塩化銀であることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0022】9. ハロゲン化銀が沃臭塩化銀であることを特徴とする1～5のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0023】10. ハロゲン化銀の沃化銀含有率が0.05～25モル%であることを特徴とする6に記載のハロゲン化銀乳剤。

【0024】11. 1～10のいずれか1項に記載のハロゲン化銀乳剤を含有するハロゲン化銀乳剤層を支持体上に設けたことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0025】12. ハロゲン化銀写真感光材料構成層中に銀画像に対して青色画像を与えるロイコ染料を含有することを特徴とする11に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0026】13. 11又は12に記載のハロゲン化銀写真感光材料を自動現像機で処理することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0027】14. 11又は12に記載のハロゲン化銀写真感光材料を乳剤層と蛍光増感紙の蛍光面とを密着させてX線照射することにより像露光を行うことを特徴とするX線画像形成方法。

【0028】以下、本発明を更に詳細に説明する。

【0029】本発明において着目する被覆層のハロゲン化物組成は、粒子被覆層を構成する複数のハロゲン化物のうち、モル分率が最大のものを除いたものである。具体的には、例えば、塩化銀=60%、臭化銀=30%、沃化銀=10%の割合で構成されるハロゲン化銀に対しては、被覆層臭化銀含有率および被覆層沃化銀含有率である。同一乳剤に対して複数の本発明において着目するハロゲン化銀組成を有する場合には、そのなかの少なくとも1種類であればよく、組成の粒子間変動係数(以下、変動係数をCVと称する)が25%以下及び/又は粒子内CVが45%以下を満たすことが好ましく、さらに好ましくは、2種類以上の被覆層ハライド組成の粒子間CVが25%以下及び/又は粒子内CVが45%以下を満たす場合である。

【0030】本発明の被覆層とは粒子の最表面から50nm以下の領域であり、さらに好ましくは最表面から20nm以下、最も好ましくは10nm以下の領域である。

【0031】本発明の被覆層ハライド組成はイオンエッチング法と一般に表面電子分光法と呼ばれるオージェ電子分光法又はX線光電子分光法との併用によって検出することができる。さらに、イオン散乱分光法または二次イオン質量分析法(以下SIMSと略す)によっても検

出することができるが、いずれの場合でも個々のハロゲン化銀粒子を十分に識別できる程度の高い空間分解能を有している必要がある。

【0032】高い空間分解能の程度とは、検出手段が有する空間分解能が測定対象となるハロゲン化銀乳剤の平均粒子直径の好ましくは0.3以下、さらに好ましくは0.2以下、最も好ましくは0.1以下である。

【0033】空間分解能は検出プローブが電子、イオンなど荷電粒子の場合にはレンズによって収束し、向上させることが可能であり、X線の場合にはB. M. Gordon and B. Manowitz, US DOE Rep. BNL-46377 (1991)などを参考としてシンクロトロン放射光を使用することができる。

【0034】表面電子分光法についてはD.ブリッグス、M. Pシーア編「表面分析-基礎と応用-」(アグネ承風社)をイオン散乱分光法についてはL. M. Niedzwiecki and Y. T. Tan, J. Photogr. Sci. 35, 155 (1987)を参考にすることができる。また、ハロゲン化銀粒子は不安定であるため、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、イオン散乱分光法を用いる場合にはH. Okusa et al. "Surface Analysis of Silver Halide Microcrystals by Photoelectron Spectroscopy" (Proceedings of IS&T'S 47th Annual Conference/May 1994/Rochester New York)を参考として測定対象を冷却し、測定中におけるハロゲン化銀粒子の変質を防止することが必要である。

【0035】一方、SIMSは破壊分析法に属する手法であるため測定対象の冷却は必ずしも必要としないが、T. J. Maternaghan et. al. "Elemental Mapping of Silver Halide Emulsion Microcrystals by High Resolution Imaging SIMS" J. of Imag. Sci. 34, 58, (1990)によって開示されているような、一次イオンによって破壊された箇所から放出される種々の二次イオンのうち、複数の種類を同時に計測することが可能なマルチチャンネル検出系を備えていることが必要であり、Levi Setti et al., Proceedings of East & West Symposium ICPS' 90に示されているようなシングルチャンネル検出系を用いるのは好ましくない。

【0036】上記観点から本発明において最も好ましいSIMSは飛行時間型二次イオン質量分析法(以下TOF-SIMSと略す)である。

【0037】被覆層ハライド組成をTOF-SIMSを

用いて測定する場合の具体的手順は以下のとおりである。

【0038】測定に用いるハロゲン化銀乳剤からハロゲン化銀粒子を取り出すためには、セーフライト下において分散媒であるゼラチンを蛋白質分解酵素により分解し、遠心分離による上澄み除去と蒸留水による洗浄をおこなう方法が一般に用いられる。

【0039】ハロゲン化銀粒子がゼラチンを主バインダとする塗膜中に存在する際には、同様にしてゼラチンを蛋白質分解酵素により分解して粒子を取り出せば良く、ゼラチン以外の高分子ポリマーが含有される場合には、適当な有機溶媒を用いてポリマを溶解除去すればよい。また、染料、増感色素等が粒子表面に吸着している場合には、アルカリ水溶液、アルコールなどを適宜使用してこれらを除去せしめ、清浄なハロゲン化銀粒子表面を得ることができる。

【0040】水中に分散された粒子は導電性基板上に塗布し乾燥させて測定に使用するが、粒子同士を凝集せずに基板上に配置させることが好ましく、光学顕微鏡、又は走査電子顕微鏡を用いて一連の手順で得られた試料を観察し確認することが好ましい。粒子の凝集を防止するため分散助剤を用いてもよい。

【0041】この場合、一般に用いられる陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤などはSIMS測定の際の二次イオン強度を不安定にするため好ましくなく、0.2重量%以下のゼラチンを含有する水溶液を分散助剤として用いることが好ましい。導電性基板上は平滑であり、表面にアルカリ金属など二次イオン収率の高い元素を含まないものが好ましく、抵抗率が1.0オーム・cm以下である鏡面研磨された低抵抗シリコン単結晶ウェハーを十分に洗浄して用いることが好ましい。さらに、粒子が基板上に凝集せずに配置させるために、回転塗布機、真空凍結乾燥機などを適宜使用してもよい。

【0042】TOF-SIMS測定時の一次イオンとして好ましいイオン種はAu⁺、In⁺、Cs⁺、Ga⁺など液体金属イオン種であるが、このうちGa⁺が最も好ましい。検出すべき好ましい二次イオンとしては、一価の負イオンであり、塩化銀、臭化銀、沃化銀に対してはそれぞれ³⁵Cl⁻、³⁷Cl⁻、⁷⁹Br⁻、⁸¹Br⁻、¹²⁷I⁻をそれぞれ測定すればよい。

【0043】一次イオンの加速電圧は20kVないし30kVが好ましく、ナイフエッジ法により測定されるビーム直径が0.25μm以下となるように各種の調整を実施することが好ましい。ビーム電流等照射条件、照射時間及び一次ビーム走査領域は任意であるが、粒子表面各点の二次イオン強度を0.2μm以下の間隔で測定することが好ましく、例えば、20μm×20μmの範囲を走査する時には128点×128点の値が得られるようにすればよい。この際、被覆層の厚さと同等の分析深さが得られるようにビーム電流等照射条件および照射時

間を調節する必要がある。具体的には、例えば、J. F. Hamilton, Phil. Mag., 16, 1 (1967)を参考として作成した巨大な臭化銀粒子をホスト粒子としてハロゲン組成を変化させ被覆層を形成したいいくつかの乳剤を使用して、あらかじめいくつかの測定条件により粒子の中心部分のみの測定を実際におこなう。その後、原子間力顕微鏡（以下AFMと略す）を用いて各巨大粒子の中心部分に生じた矩形のクレーターの深さを測定しそれぞれの測定条件及び被覆層ハロゲン組成における分析深さを求めることができる。AFMは市販されている一般的な装置を用いることができるが、例えばオリンパス社製NV2000型などのように測定する粒子を光学顕微鏡により確認できる機種を用い、コンタクトモードにて測定することが好ましい。ハロゲン化銀のAFM観察については、高田宏、日本写真学会誌、158巻、2号、88頁（1995年）等の文献を参考にすることができる。

【0044】また、ホスト粒子として巨大塩化銀粒子を使用するかわりに高真空中で300℃に加熱された岩塩のへき開面に塩化銀を蒸着し、岩塩を純水で十分に溶解した後に得られる薄膜を使用することもできる。

【0045】上記手順に従い測定条件を決定した後に実際の測定をおこなう。ひとつの視野の測定が終了したらビーム走査領域が重複しない位置まで試料をずらし、同様にして、他の粒子と凝集または密着せず基板上に配置された粒子の少なくとも50個以上の測定が終了するまで繰り返し、得られたデータは各二次イオン、各測定領域毎の配列としてそれぞれ記録する。

【0046】上記測定によって得られた配列は適当な表計算プログラムを用いて目的とする処理を施される。

【0047】一つの測定領域で得られた $^{35}\text{Cl}^-$ 、 $^{37}\text{Cl}^-$ 、 $^{79}\text{Br}^-$ 、 $^{81}\text{Br}^-$ 、 $^{127}\text{I}^-$ なる二次イオン個数を表す配列A

$A(^{35}\text{Cl}^-)$ 、 $A(^{37}\text{Cl}^-)$ 、 $A(^{79}\text{Br}^-)$ 、 $A(^{81}\text{Br}^-)$ 、 $A(^{127}\text{I}^-)$ は

$B(\text{Cl}) = A(^{35}\text{Cl}^-) + A(^{37}\text{Cl}^-)$

$B(\text{Br}) = A(^{79}\text{Br}^-) + A(^{81}\text{Br}^-)$

$B(\text{I}) = A(^{127}\text{I}^-)$

のそれぞれ一価の二次イオン強度の総和 Cl^- 、 Br^- 、 I^- の強度を表す配列Bに変換する。

【0048】次に

$C(\text{AgCl}\%) = 100 \times B(\text{Cl}) / (B(\text{Cl}) + B(\text{Br}) + B(\text{I}))$
 $C(\text{AgBr}\%) = 100 \times B(\text{Br}) / (B(\text{Cl}) + B(\text{Br}) + B(\text{I}))$
 $C(\text{AgI}\%) = 100 \times B(\text{I}) / (B(\text{Cl}) + B(\text{Br}) + B(\text{I}))$

によって被覆層塩化銀含有率、被覆層臭化銀含有率、被覆層沃化銀含有率の2次元分布をそれぞれ表す配列Cを得る。配列の各要素での値はグレースケールまたはカラーに変換して二次元的に表示することができる。

【0049】次に、一次イオンビームが空間的に強度分布を有し、粒子の周辺で二次イオン収率が低下する現象、及び粒子表面の汚染による二次イオン収率低下を補正するために、配列Bのうち配列要素の総和が最大となるものに50カウントないし100カウントのしきい値を定め、配列要素のうちしきい値に満たないものを選び、それと対応する配列Cの要素を0とする操作を行い新たに配列C'を求めることができる。配列C'はしきい値により補正された被覆層ハライド含有率の2次元分布を表す配列であり、このなかで0以外の値を持ち隣接して六角形、三角形、円形、正方形、長方形などの一群を形成する要素をひとつにまとめて平均値m及び標準偏差を求めCV値kを計算する。得られた平均値mは一個のハロゲン化銀粒子の被覆層ハライド含有率であり、CV値kが粒子内分布である。同様にして少なくとも50個のハロゲン化銀粒子についてmおよびkの値をそれぞれ求め、全てのmの平均値および標準偏差からCV値Gを求める。測定した乳剤の粒子間被覆層ハライド分布はGにより表され、また、全てのkの平均Kが該乳剤の粒子内被覆層ハライド分布を表す。

【0050】本発明において、被覆層のハロゲン組成の粒子内及び粒子間の均一性を高めるためには、結晶成長中に均一性を高める方法や結晶成長後に高める方法が考えられる。

【0051】結晶成長中にハロゲン組成の均一性を高める方法として、結晶成長中に、微粒子沃化銀、微粒子臭化銀、微粒子塩化銀、微粒子沃臭化銀、微粒子沃塩化銀、微粒子塩臭化銀、微粒子沃塩臭化銀のうち少なくとも一つの微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する方法、沃化アルカリ、臭化アルカリ、塩化アルカリ等のうち少なくとも一つの塩の水溶液を添加する方法、ハロゲンイオン放出剤を用いる方法などが適用できる。

【0052】本発明において微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する方法を用いる場合、微粒子ハロゲン化銀粒子の直径は0.15μm以下が好ましく、0.1μm以下が更に好ましいが、最も好ましくは0.06μm以下である。また、微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する際の温度は、30～80℃の範囲が好ましく、更には40～65℃の範囲が特に好ましい。

【0053】また本発明において、結晶成長後に被覆層ハロゲン組成の均一性を高める方法として、結晶成長後に基板であるハロゲン化銀粒子の溶解度を高めて微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する方法、もしくはハロゲンイオン放出剤を用いる方法が好ましい。

【0054】ハロゲン化銀粒子の溶解度を高めるためには基板となるハロゲン化銀粒子を含む乳剤の温度を上げる、 $p\text{Ag}$ （ここで $p\text{Ag} = -\log[\text{Ag}^+]$ ）を変化させる、 pH を変化させる、ハロゲン化銀溶剤を添加する等の方法を単独または組み合わせる用いることが好ましい。

【0055】温度を上げる場合、結晶成長温度より3～30℃が好ましく、7～20℃がより好ましい。pAgはハロゲン組成や、晶癖その他諸条件により好ましい範囲が異なるが、ハライド水溶液添加や、水溶性銀塩添加等により、好ましい範囲に調整する事ができる。また、pHも適当な、酸・アルカリにより好ましい範囲に調整することができる。ハロゲン化銀溶剤としては、アンモニア、チオエーテル、チオ尿素、チオシアン酸塩等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることが好ましい。

【0056】本発明において、ハロゲンイオン放出剤を添加する方法を用いる場合、ハロゲンイオン放出剤は例えば下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0057】一般式(1)

R-X

式中、Rは塩基及び／又は求核試薬との反応によりハロゲンイオンを放出する1価の有機酸残基を表す。

【0058】Rは例えば、炭素数1～30のアルキル基、炭素数2～30のアルケニル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアラルキル基、複素環基、炭素数2～30のアシル基、カルバモイル基、炭素数2～30のアルキル又はアリールスルホニル基、スルファモイル基が好ましい。Rの炭素数としては12以下が特に好ましい。また、Rは置換されていることが好ましく、好ましい置換基としては以下のものが挙げられる。

【0059】ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素、沃素)、アルキル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、t-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシル)、アルケニル基(例えばアリル、2-ブテニル、3-ペンテニル)、アルキニル基(例えばプロパルギル、3-ペンチニル)、アラルキル基(例えばベンジル、フェネチル)、アリール基(例えばフェニル、ナフチル、4-メチルフェニル)、複素環基(例えばピリジル、フリル、イミダゾリル、ピペリジル、モルホルル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ、ナフトキシ)、アミノ基(例えば無置換アミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、アニリノ)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、ウレイド基(例えば無置換ウレイド、N-メチルウレイド、N-フェニルウレイド)、ウレタン基(例えばメトキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホニルアミノ基(例えばメチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ)、スルファモイル基(例えばスルファモイル、N-メチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)、カルバモイル基(例えばカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル、ベンゼンスルホニル)、スルフィニル基(例えばメチルスルフィニル、フェニルスルフィニル)、アルキ

ルオキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル)アシル基(例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル)、アシルオキシ基(例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシ)、燐酸アミド基(例えばN,N-ジエチル燐酸アミド)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、ホスホノ基、ニトロ基である。

【0060】さらに好ましい置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子の少なくとも1つのヘテロ原子を含有する5員又は6員の複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、スルホ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基及びニトロ基である。

【0061】特に好ましい置換基は、アルキレン基に置換する場合はヒドロキシ基、カルバモイル基、低級アルキルスルホニル基又はスルホ基(その塩を含む)であり、フェニレン基に置換する場合はスルホ基(その塩を含む)である。

【0062】一般式(1)で示される化合物は、塩基又は求核試薬との反応により、ハロゲンイオンを放出するが、このハロゲンイオンは、ハロゲンイオンそのものである場合もあるし、ハロゲン原子と他の有機基と結合したハロゲンイオンである場合もある。

【0063】一般式(1)で示される化合物は、例えばJ. Am. Chem. Soc., 76, 3227-8 (1954)、J. Org. Chem., 16, 798 (1951)、Chem. Ber., 97, 390 (1964)、Org. Synth., V, 478 (1973)、J. Chem. Soc., 1951, 1851、J. Org. Chem., 19, 1571, (1954)、J. Chem. Soc., 1955, 1383及びChem. Comm., 1971, 1112にも記載があり、これらを参考にして容易に合成できる。

【0064】一般式(1)で示される化合物は、ハロゲンイオン放出調整剤としての塩基又は求核試薬と反応し、ハロゲンイオンを放出するが、この際に用いられる塩基または求核試薬として、好ましくは以下の化学種が挙げられる。例えば水酸イオン、亜硫酸イオン、ヒドロキシルアミン、チオ硫酸イオン、メルカプタン類、スルフィン酸塩、カルボン酸塩、アルコール類、尿素類、チオ尿素類、フェノール類、ヒドラジン類、ヒドラジド類、ホスフィン類、スルフィド類等が挙げられる。

【0065】本発明においては、塩基や求核試薬の濃度、添加方法、反応液の温度をコントロールすることにより、ハロゲンイオンの放出速度、タイミングをコント

ロールすることができる。

【0066】一般式(1)で示されるハロゲンイオン放出剤の好ましい添加濃度範囲はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-5} \sim 10$ モル、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 5$ モルである。

【0067】ハロゲンイオン放出速度、タイミングをコントロールする好ましい温度範囲は $30 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $35 \sim 60^\circ\text{C}$ である。

【0068】温度が 80°C を上回る高温では一般にハロゲンイオン放出速度が極めて速く、また 30°C を下回る低温ではハロゲンイオン放出速度が極めて遅いため好ましくない。

【0069】本発明において、ハロゲンイオンの放出の際に塩基を用いる場合、液のpHの変化を用いても良い。このとき、ハロゲンイオン放出速度、タイミングをコントロールする好ましいpHの範囲は $2 \sim 12$ 、より好ましくは $5 \sim 10$ である。

【0070】また、求核試薬と塩基を併用してもよく、このときもpHを上記の範囲でコントロールし、ハロゲンイオン放出速度、タイミングをコントロールしてもよい。

【0071】ハロゲンイオン放出剤からハロゲンイオンを放出させる場合、全ハロゲン原子を放出させてよいし、一部分解せずに残っていてもよい。

【0072】本発明ではハロゲンイオンの放出速度は、前記のように温度、pH、ハロゲンイオン放出剤、塩基、求核試薬の濃度をコントロールすることで決定でき、目的に応じて好ましいハロゲンイオンの放出速度を選んでよい。

【0073】本発明におけるハロゲンイオンのコントロールは、次のような方法が好ましい。すなわち、反応液中に添加され既に均一に分布しているハロゲンイオン放出剤からpH、求核物質の濃度、温度などを変化させることにより、通常は低pHから高pHへの変化により、ハロゲンイオンを反応液の全体で均一にコントロールしながら放出させる方法である。

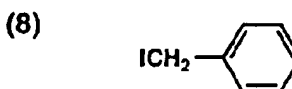
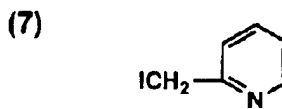
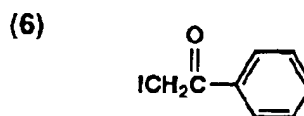
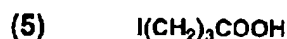
【0074】ハロゲンイオンの放出反応速度をコントロールするための塩基及び／又は求核試薬はハロゲンイオン放出剤を添加する以前に反応液中に存在していてもよ

いが、ハロゲンイオン放出剤が均一に分布している状態で添加することが好ましい。

【0075】以下に、一般式(1)で表される化合物の具体例を挙げるが、これらの化合物に限定されるものではない。

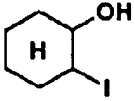
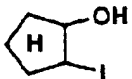
【0076】

【化1】



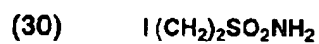
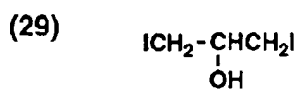
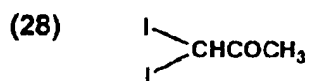
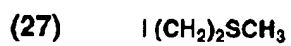
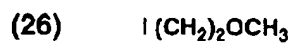
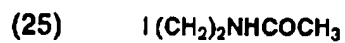
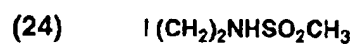
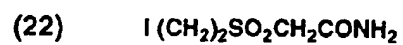
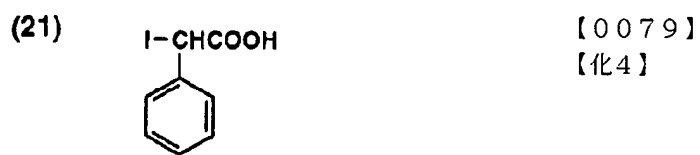
【0077】

【化2】

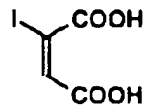
- (11) $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$
- (12) $\text{I}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$
- (13) $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
- (14) $\text{ICH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CHOH}}}$
- (15) $\text{ICH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{|}{\text{CHOH}}}$
- (16) $\text{ICH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{OH}$
- (17) $\text{ICH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- (18) 
- (19) $\text{ICH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$
- (20) 

【0078】

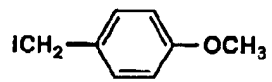
【化3】



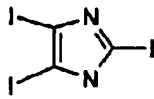
(31)



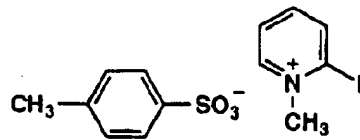
(32)



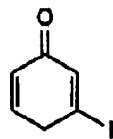
(33)



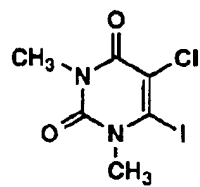
(34)



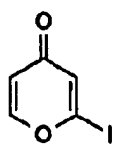
(35)



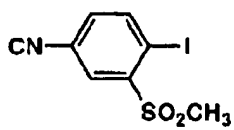
(36)



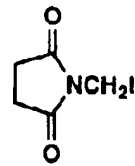
(37)



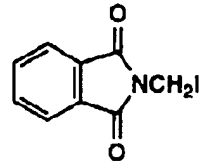
(38)



(39)



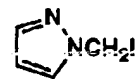
(40)



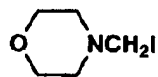
(41)



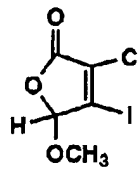
(42)



(43)

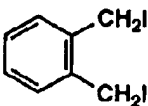
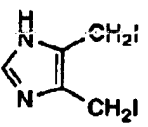
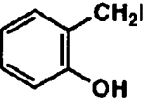
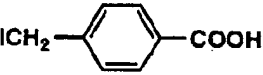
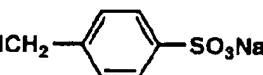


(44)

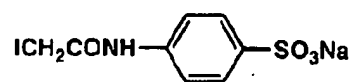


【0080】

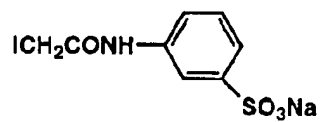
【化5】

- (45) $\text{I}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$
- (46) $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{HI}$
- (47) $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_3$
- (48) $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$
- (49) $\text{I}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$
- (50) 
- (51) 
- (52) 
- (53) 
- (54) 
- (55) $\text{ICH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$

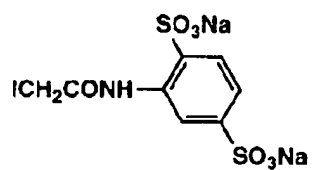
(56)



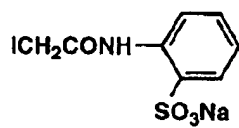
(57)



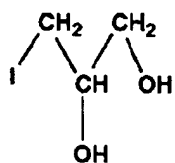
(58)



(59)

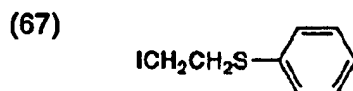
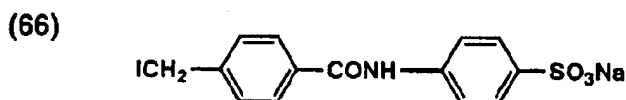
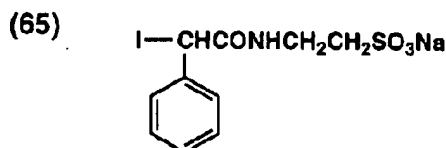
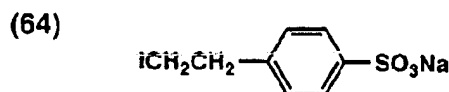
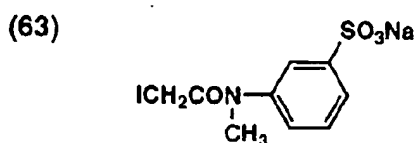
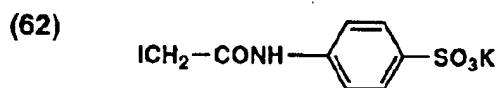
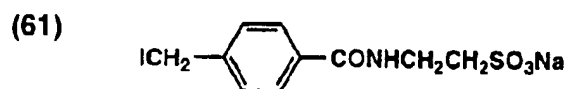


(60)



【 0 0 8 2 】

【 化 7 】



【0083】本発明において、化学熟成工程においても、ハロゲン化銀粒子、ある領域のハロゲン組成の粒子間均一性を高めることは好ましい。その方法としては、基板となるハロゲン化銀粒子を含有する乳剤に、微粒子沃化銀、微粒子臭化銀、微粒子塩化銀、微粒子沃臭化銀、微粒子沃塩化銀、微粒子塩臭化銀、微粒子沃塩臭化銀のうち少なくとも一つの微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する方法、沃化アルカリ、臭化アルカリ、塩化アルカリ等のうち少なくとも一つの塩の水溶液を添加する方法、ハロゲンイオン放出剤を用いる方法などが適用できる。これらのうち好ましいのは微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する方法、ハロゲンイオン放出剤を用いる方法である。

【0084】ここで言う化学熟成工程とは、ハロゲン化銀乳剤の物理熟成及び脱塩操作が終了した時点から、化学増感剤を添加し、その後化学熟成を停止するための操

作を施した時点までの間を指す。

【0085】又、微粒子ハロゲン化銀乳剤の添加やハロゲンイオン放出剤は時間間隔をとって数回に分けて行ってもよいし、該微粒子、該放出剤の添加後に、更に別の化学熟成済み乳剤を加えてもよい。

【0086】ハロゲンイオン放出剤の添加は化学熟成中の任意の時期で行って良く、化学増感、色増感との関係から、最良の写真性能が得られるように添加時期を選択できる。

【0087】本発明において、化学熟成工程においても、微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加する場合やハロゲンイオン放出剤を用いる場合、基板となるハロゲン化銀粒子の溶解度を高めることが好ましい。

【0088】本発明のハロゲン化銀乳剤は、該乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が平板状ハロゲン化銀粒子からなることが好ましく、より好ましく

は70%以上、更に好ましくは80%以上100%以下、特に好ましくは90%以上100%以下が平板状ハロゲン化銀粒子からなる場合である。

【0089】平板状ハロゲン化銀粒子とは、二つの対向する平行な主平面を有する粒子をいい、粒子厚さに対する粒径の比（以下アスペクト比と称す）の平均値が2より大きいものをいう。ここで粒径とは、平均投影面積径（以下粒径と記す）のことで、該平板状ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径（該ハロゲン化銀粒子と同じ投影面積を有する円の直径）で示され、厚さとは平板状ハロゲン化銀粒子を形成する2つの平行な主平面間の距離を示す。

【0090】本発明のハロゲン化銀乳剤に含まれる平板状ハロゲン化銀粒子（以下、平板状ハロゲン化銀粒子と略すこともある。）の平均アスペクト比は2以上20未満が好ましいが、より好ましくは2以上15未満であり、更に好ましくは2以上12未満であり、最も好ましくは2以上8未満である。

【0091】平板状ハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.15～5.0 μm であることが好ましく、0.4～3.0 μm であることが更に好ましく、最も好ましくは0.4～2.0 μm である。

【0092】平板状ハロゲン化銀粒子の平均厚さは0.01～1.0 μm であることが好ましく、より好ましくは0.02～0.40 μm 、更に好ましくは0.02～0.30 μm である。

【0093】本発明において、平板状ハロゲン化銀粒子は単分散性であることが好ましい。具体的には（粒径の標準偏差／平均粒径） $\times 100$ ＝粒径分布の広さ（％）として表せる相対標準偏差（変動係数）で分布の広さを定義したとき25％以下のものが好ましく、さらに好ましくは20％以下、特に好ましくは15％以下である。

【0094】本発明のハロゲン化銀乳剤の平板状ハロゲン化銀粒子は厚さの分布が小さいことが好ましい。具体的には、

（厚さの標準偏差／平均厚さ） $\times 100$ ＝厚さ分布の広さ（％）

によって分布の広さを定義したとき25％以下のものが好ましく、更には20％以下、特に15％以下が好ましい。

【0095】粒径及び厚さは、感度、その他写真特性を最良にするように最適化することができる。感度、その他写真特性に影響する感光材料を構成する他の因子（親水性コロイド層の厚さ、硬膜度、化学熱成条件、感光材料の設定感度、銀付量等）によって最適粒径、最適厚さは異なる。

【0096】平板状ハロゲン化銀粒子の主平面は（111）面であっても、（100）面であってもよい。

【0097】双晶面を有する平板状ハロゲン化銀粒子を使用する場合には、平板状ハロゲン化銀粒子は六角形で

あることが好ましい。六角形の平板状粒子（以下「六角平板粒子」と記す場合もある）とは、その主平面（（111）面）の形状が六角形であり、その、最大隣接比率が1.0～2.0であることを言う。ここで最大隣接比率とは六角形を形成する最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比である。

【0098】本発明において、六角平板粒子は最大隣接比率が1.0～2.0であればその角が丸みを帯びていることも好ましい。角が丸味をおびている場合の辺の長さは、その辺の直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点との間の距離で表される。また、更に角がとれ、ほぼ、円形の平板粒子となってもよい。

【0099】六角平板粒子の六角形を形成する各辺はその1/2以上が実質的に直線からなることが好ましい。本発明においては隣接比率が1.0～1.5であることがより好ましい。

【0100】本発明においては、双晶面間距離の平均値が0.008 μm 以上が好ましいが、より好ましくは0.010 μm 以上であり、更に好ましくは0.012 μm 以上0.05 μm 以下である。双晶面は透過型電子顕微鏡により観察することができる。具体的な方法は次の通りである。まず、含有される平板状ハロゲン化銀粒子の主平面が支持体上にほぼ平行に配向するように感光性ハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、試料を作製する。これをミクロトームを用いてダイヤモンドナイフにより切削し、厚さ0.1 μm 程度の薄切片を得る。この切片を透過型電子顕微鏡で観察することにより、双晶面の存在を確認することができる。

【0101】双晶面間距離とは双晶面が2枚の場合、該双晶面の間の距離を表し、双晶面が3枚以上の場合、双晶面間の距離のうち最も長い距離をいう。

【0102】双晶面間距離は以下のように求めることができる。すなわち、上記の透過型電子顕微鏡を用いた切片の観察を行い、主平面に対しほぼ垂直に切断された断面を示す平板状ハロゲン化銀粒子を任意に100個以上選び、それぞれの粒子について双晶面間距離を測定し、その加算平均により求めることができる。

【0103】平板状ハロゲン化銀粒子の結晶面の測定方法については、Journal of Imaging Science, vol. 29, No. 5, Sept. 1985, SPRINGFIELD US, 165-171において谷らによって報告されている方法を用いることができる。

【0104】ハロゲン化銀粒子は転位を有していてもよい。転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 57 (1967) や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972) に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することが

できる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取りだしたハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型（0.25 μm の厚さの粒子に対して200KV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0105】平板状ハロゲン化銀粒子を得るために、製造された種粒子を結晶成長させる条件としては、水溶性銀塩溶液とハライド溶液をダブルジェット法によって添加し、添加速度を粒子の成長に応じて、新核形成が起こらず、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30～100%の範囲で徐々に変化させる方法が挙げられる。更に種粒子を成長させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、微粒子ハロゲン化銀乳剤を添加し溶解、再結晶することにより成長させる方法は好ましく用いられる。特に沃化銀微粒子、臭化銀微粒子、沃臭化銀微粒子が好ましく用いられる。

【0106】本発明において、(100)面を主平面とする平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合、平板状ハロゲン化銀粒子の主平面の形状は直角平行四辺形または直角平行四辺形の角が丸まった形状である。該直角平行四辺形の隣接辺比は1.0未満であることが好ましく、より好ましくは1.5未満、更に好ましくは2未満である。また、角が丸みを帯びている場合の辺の長さは、その辺の直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点との間の距離で表される。

【0107】また、(100)面を主平面とする平板状ハロゲン化銀粒子を含有する。

【0108】本発明のハロゲン化銀写真乳剤の製造方法において、例えば、(100)面を形成しやすい条件下で、沃度イオンの存在下、低pClで核形成させることができる。核形成後は、オストワルド熟成及び／または成長を行い、所望の粒径、分布を有する平板状ハロゲン化銀粒子を得ることが出来る。

【0109】またハロゲン化銀粒子は粒子形成中に銀核を形成させてもよい。銀核形成は、ハロゲン化銀写真乳剤又は粒子成長のための混合溶液に還元剤を添加することによって行われるか、もしくはハロゲン化銀写真乳剤又は粒子成長のための混合溶液をpAg7以下の低pAg下で、又はpH7以上の高pH条件下で熟成又は粒子成長させることによって行なわれる。これらの方法を組み合わせて行なう方法は、本発明の好ましい態様である。

【0110】還元剤として好ましいものとしては、例えば二酸化チオ尿素、アスコルビン酸及びその誘導体、第1錳塩が挙げられる。また、他の適当な還元剤として

は、ボラン化合物、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジン、スルフィン酸、シラン化合物、アミン及びポリアミン類及び亜硫酸塩等が挙げられる。これら還元剤の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 10^{-2} ～ 10^{-8} モルが好ましい。

【0111】低pAg熟成を行なうためには、銀塩を添加することができるが、水溶性銀塩が好ましく水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましい。熟成時のpAgは7以下が適当であり、好ましくは6以下、更に好ましくは1～3である。

【0112】高pH熟成は、例えばハロゲン化銀写真乳剤あるいは粒子成長の混合溶液8にアルカリ性化合物を添加することによって行われる。アルカリ性化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等を用いることができる。ハロゲン化銀形成にアンモニア性硝酸銀を添加する方法においては、アンモニアの効果が低下するため、アンモニアを除くアルカリ性化合物が好ましく用いられる。

【0113】銀核形成のための銀塩、アルカリ性化合物の添加方法としては、ラッシュ添加でもよいし、あるいは一定時間をかけて添加してもよい。この場合には、一定流量で添加してもよいし、時間に対して流量を変化させて添加してもよい。

【0114】また、何回かに分割して必要量を添加してもよい。可溶性銀塩及び／又は可溶性ハロゲン化物の反応容器中への添加に先立ち、反応容器中に存在せしめていてもよいし、あるいは可溶性ハロゲン化物溶液中に混入し、ハロゲン化物とともに添加してもよい。更には、可溶性銀塩、可溶性ハロゲン化物とは別個に添加を行なってもよい。

【0115】ハロゲン化銀写真乳剤は酸化剤を用いることができる。酸化剤としては以下のものを使用することができる。

【0116】過酸化水素（水）及びその付加物： H_2O_2 、 NaBO_2 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ など。ペルオキシ酸塩： $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ など。

【0117】その他に過酢酸、オゾン、沃素、臭素、チオスルホン酸系化合物などが挙げられる。

【0118】酸化剤の添加量は、還元剤の種類、銀核形成の条件、酸化剤の添加時期、添加条件によりその量に影響を受けるが、用いた還元剤1モル当たり 10^{-2} ～ 10^{-5} モルが好ましい。

【0119】酸化剤の添加時期は、ハロゲン化銀写真乳剤製造工程中であればどこでもよく、還元剤の添加に先立って添加することもできる。また、酸化剤を添加した後、過剰な酸化剤を中和するために新たに還元性物質を添加することもできる。

【0120】これらの還元性物質としては、上記酸化剤を還元し得る物質であり、スルフィン酸類、ジ及びトリヒドロキシベンゼン類、クロマン類、ヒドラジン及びヒドラジド類、p-フェニレンジアミン類、アルデヒド類、アミノフェノール類、エンジオール類、オキシム類、還元性糖類、フェニドン類、亜硫酸塩、アスコルビン酸誘導体などがある。これらの還元性物質の添加量は、用いる酸化剤の量1モル当たり 10^{-3} ～ 10^3 モルが好ましい。

【0121】本発明のハロゲン化銀写真乳剤は重金属イオンを用いることができる。重金属イオンとしては、鉄、イリジウム、白金、パラジウム、ニッケル、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、コバルト等の周期律表第VIII族金属や、カドミウム、亜鉛、水銀等の周期律表第II族遷移金属や、鉛、レニウム、モリブデン、タングステン、クロム等の各イオンが挙げられるが、中でも鉄、イリジウム、白金、ルテニウム、オスミウムの遷移金属イオンが好ましい。

【0122】これらの重金属イオンは、塩や錯塩の形でハロゲン化銀写真乳剤に添加することができる。中でも錯塩の形で乳剤に添加される方がハロゲン化銀写真乳剤中に組み込まれ易く、好ましい。

【0123】重金属イオンが錯体を形成する場合には、その配位子としてシアン化物、チオシアン酸、イソチオシアン酸、シアン酸、塩化物、臭化物、沃化物、カルボニル、アンモニア等の各イオンを挙げることができる。中でも、チオシアン酸、イソチオシアン酸、シアン酸イオンが好ましい。

【0124】以下に本発明において好ましく用いられる重金属化合物を示すが、これらに限定されるものではない。

【0125】(1) FeCl_2 、(2) FeCl_3 、(3) $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、(4) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、(5) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、(6) $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ 、(7) $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ 、(8) $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、(9) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ 、(10) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ 、(11) $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ 、(12) $\text{K}_3[\text{PdCl}_6]$ 、(13) CdCl_2 、(14) ZnCl_2 、(15) $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$ 、(16) $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CNO})_6]$ 、(17) $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CNO})_6]$ 、(18) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CNO})_6]$ 、(19) $\text{K}_2[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$ 、(20) $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNO})_2]$ 、(21) $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CNO})_6]$ 、(22) $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 、(23) PbCl_2 、(24) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ 、(25) $\text{K}_5[\text{Co}_2(\text{CNO})_{11}]$ 、(26) $\text{K}_3[\text{Re}(\text{CNO})_6]$ 、(27) $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CNO})_6]$ 、(28) $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CNO})_4]$ 、(29) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CNO})_4]$ 、(30) $\text{K}_3[\text{IrBr}_6]$ など。

【0126】ハロゲン化銀写真乳剤に重金属イオンを含有させるには、該重金属化合物をハロゲン化銀粒子の形成前、ハロゲン化銀粒子の形成中、ハロゲン化銀粒子形成後の物理熟成中の各工程の任意の場所で添加すればよい。このためには、例えば重金属化合物を水溶液としてをき所望のタイミングで添加すればよい。あるいは、ハロゲン化物と一緒に溶解して粒子形成工程の間に亘って連続的に添加してもよい。

【0127】重金属イオンのハロゲン化銀写真乳剤中への添加量は、ハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ～ 1×10^{-2} モルが好ましく、特に 1×10^{-8} ～ 1×10^{-3} モルが好ましい。

【0128】本発明において、ハロゲン化銀粒子の保護コロイド用分散媒としてはゼラチンを用いることが好ましく、ゼラチンとしてはアルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、低分子量ゼラチン(分子量が2万～10万)、フタル化ゼラチン等の修飾ゼラチンが用いられる。また、これ以外の親水性コロイドも使用できる。具体的にはリサーチ・ディスクロージャー誌(Research Disclosure、以下RDと略す。)第176巻No. 17643(1978年12月)のIX項に記載されているものが挙げられる。

【0129】ハロゲン化銀写真乳剤はハロゲン化銀粒子の成長時に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、RD第176巻No. 17643のII項に記載の方法に基づいて行うことができる。

【0130】本発明に用いるハロゲン化銀粒子は化学増感を施すことができる。

【0131】化学増成、すなわち化学増感の工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限が無く、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0132】化学増感のためには、銀イオンと反応し得る硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法を単独または組み合わせて用いることができるが、中でもセレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられ、特にセレン増感法が好ましい。

【0133】セレン増感の場合、使用するセレン増感剤は広範な種類のセレン化合物を含む。有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアネート類(例えば、アリルイソセレンシアネート等)、セレン尿素類(例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、N、N、N'-トリエチルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレン尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-

4-ニトロフェニルカルボニルセレン尿素等)、セレンケトン類(例えば、セレンアセトン、セレンアセトフェノン等)、セレンアミド類(例えば、セレンアセトアミド、N, N-ジメチルセレンベンズアミド等)、セレンカルボン酸類及びセレンエステル類(例えば、2-セレンプロピオン酸、メチル-3-セレンブチレート等)、セレンフォスフェート類(例えば、トリ-*p*-トリセレンフォスフェート等)、セレナイド類(トリフェニルフォスフィンセレナイド、ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド等)が挙げられる。特に、好ましいセレン増感剤は、セレン尿素類、セレンアミド類、及びセレンケトン類、セレナイド類である。

【0134】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-4} モル程度を用いる。また、添加方法は使用するセレン化合物の性質に応じて水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解して添加する方法でもあるいはゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平4-140739号に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0135】セレン増感剤を用いる化学熟成の温度は40~90℃の範囲が好ましい。より好ましくは45℃以上、80℃以下である。またpHは4~9、pAgは6~9.5の範囲が好ましい。

【0136】有用なテルル増感剤の例としては、テルル尿素類(例えば、N, N-ジメチルテルル尿素、テトラメチルテルル尿素、N-カルボキシエチル-N, N'-ジメチルテルル尿素、N, N'-ジメチル-N'-フェニルテルル尿素)、ホスフィンテルリド類(例えば、トリブチルホスフィンテルリド、トリシクロヘキシルホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド、ブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、ジブチルフェニルホスフィンテルリド)、テルロアミド類(例えば、テルロアセトアミド、N, N-ジメチルテルロベンズアミド)、テルロケトン類、テルロエステル類、イソテルロシアナート類などが挙げられる。

【0137】テルル増感剤の使用技術は、セレン増感剤の使用技術に準じる。

【0138】また適当な還元雰囲気におくことにより、粒子表面にいわゆる還元増感を行うことも好ましい。

【0139】還元剤の好ましい例としては、二酸化チオ尿素およびアスコルビン酸およびそれらの誘導体が挙げられる。また別の好ましい還元剤としては、ヒドラジン、ジエチレントリアミンのごときポリアミン類、ジメチルアミンボラン類、亜硫酸塩類等が挙げられる。

【0140】還元剤の添加量は、還元増感剤の種類、ハロゲン化銀粒子の粒径、組成及び晶癖、反応系の温度、

pH、pAgなどの環境条件によって変化させることが好ましいが、例えば二酸化チオ尿素の場合は、おおよその目安としてハロゲン化銀1モル当たり約0.01~2mgを用いると好ましい結果が得られる。アスコルビン酸の場合はハロゲン化銀1モル当たり約50mg~2gの範囲が好ましい。

【0141】還元増感の条件としては、温度は約40~70℃、時間は約10~200分、pHは約5~11、pAgは約1~10の範囲が好ましい。

【0142】水溶性銀塩としては硝酸銀が好ましい。水溶性銀塩の添加により還元増感技術の1種である、いわゆる銀熟成が行われる。銀熟成時のpAgは1~6が適当であり、好ましくは2~4である。温度、pH、時間などの条件は上記の還元増感条件範囲が好ましい。

【0143】還元増感を施されたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤の安定剤としては、後記する一般的な安定剤を用いることが出来るが特開昭57-82831号に開示される酸化防止剤及び/又はV. S. Gahler著[Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie Bd. 63, 133 (1969)]および特開昭54-1019号に記載されているチオスルホン酸類を併用するとしばしば良好な結果が得られる。

【0144】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、メチン色素類その他によって分光増感されることが好ましい。用いられる色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素及びヘミオキソノール色素が含まれる。特に有用な色素はシアニン色素、メロシアニン色素及び複合メロシアニン色素に属する色素である。

【0145】これらの色素類は通常利用されている核のいずれをも適用できる。即ち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核などで、これらの核に脂肪式炭化水素環が融合した核、即ちインドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【0146】メロシアニン色素又は複合メロシアニン色素にはケトメチン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0147】これらの増感色素は単独又は組み合わせて用いてもよく組み合わせは特に強色増感の目的でしばし

ば用いられる。また、増感色素とともにそれ自身、分光増感性を持たない色素或いは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感作用を示す物質を乳剤層中に含有してもよい。例えば含窒素異節環核基であって置換されたアミノスチルベン化合物（例えば米国特許2,933,390号、同3,635,721号記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（例えば米国特許3,743,510号記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含有してもよい。

【0148】米国特許3,615,613号、同3,6

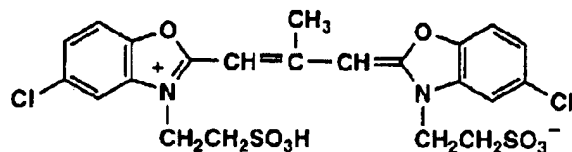
15,641号、同3,617,295号、同3,635,721号などに記載の組み合わせはとくに有用である。なお増感色素は核形成、成長、脱塩、化学増感の各工程中または工程の間、或いは化学増感後のいずれに添加してもよい。

【0149】ハロゲン化銀粒子には、以下に示すシアニン又はカルボシアニン色素を単独又は組み合わせて用いることができる。

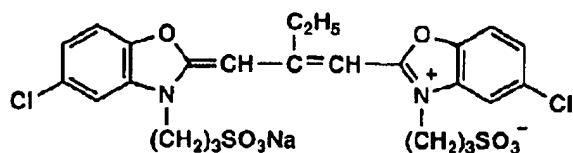
【0150】

【化8】

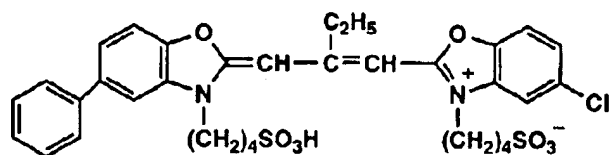
D-1



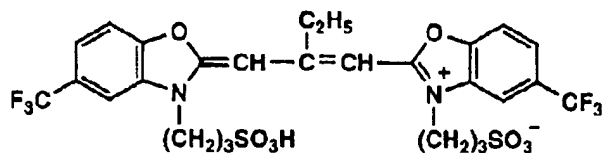
D-2



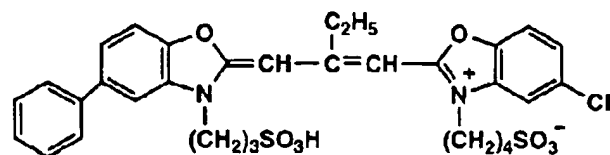
D-3



D-4



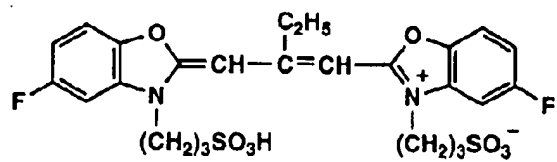
D-5



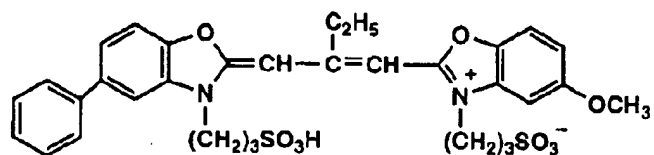
【0151】

【化9】

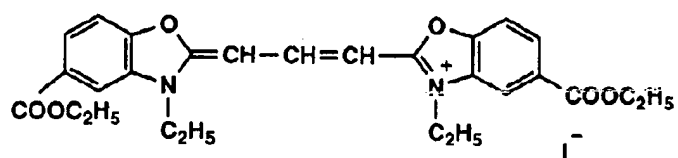
D-6



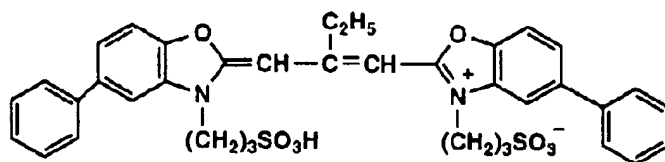
D-7



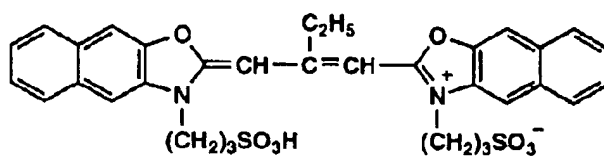
D-8



D-9



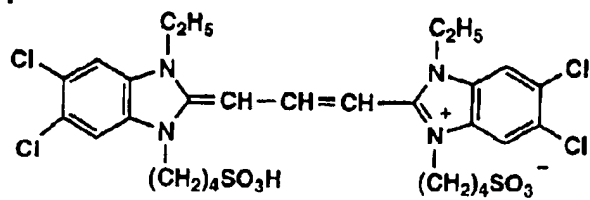
D-10



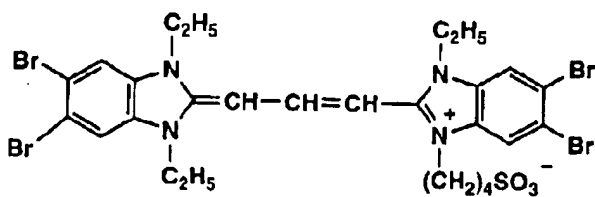
【0152】

【化10】

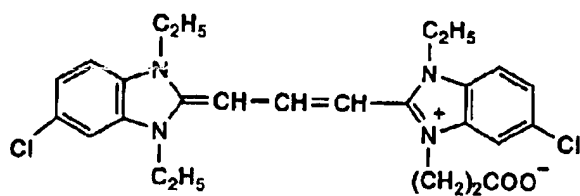
D-11



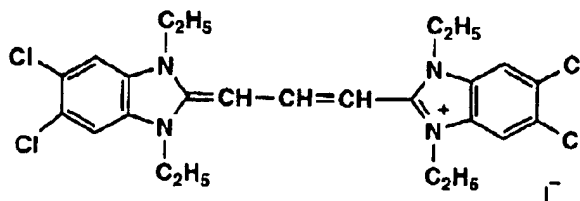
D-12



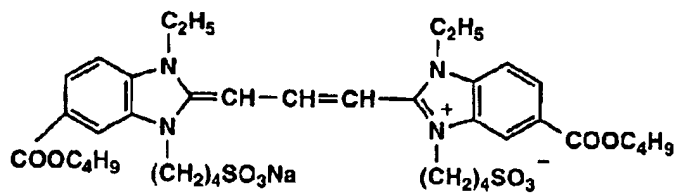
D-13



D-14



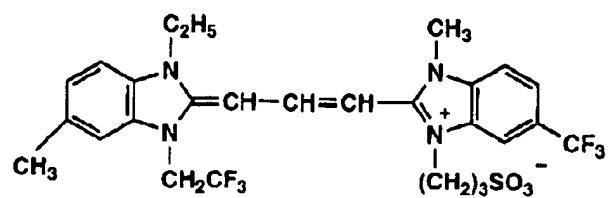
D-15



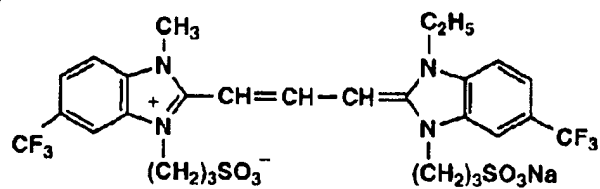
【0153】

【化11】

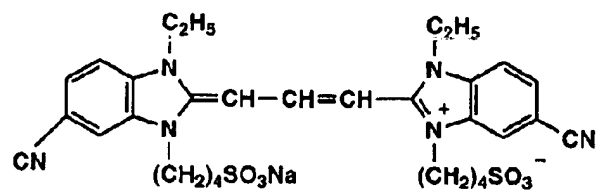
D-16



D-17



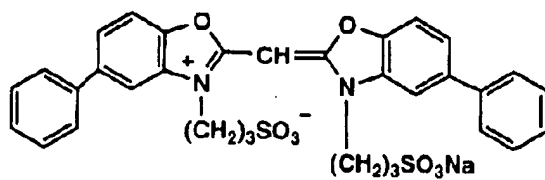
D-18



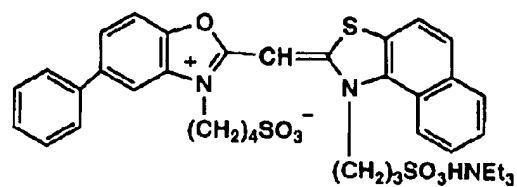
【0154】

【化12】

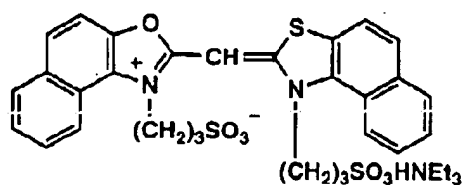
D-19



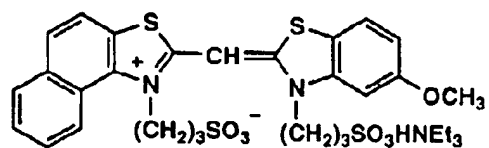
D-20



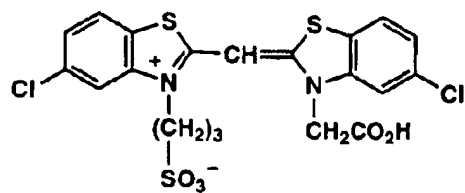
D-21



D-22



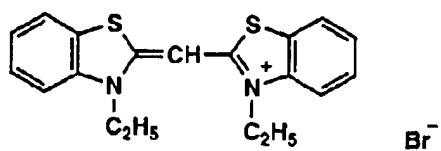
D-23



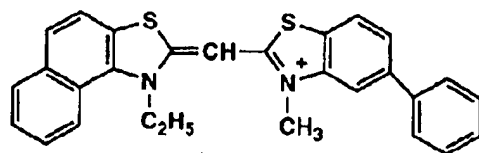
【0155】

【化13】

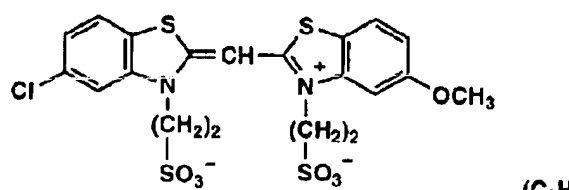
D-24



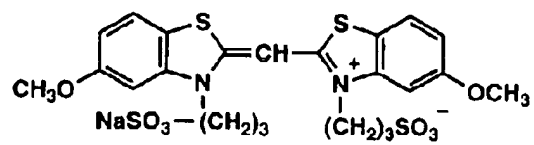
D-25



D-26



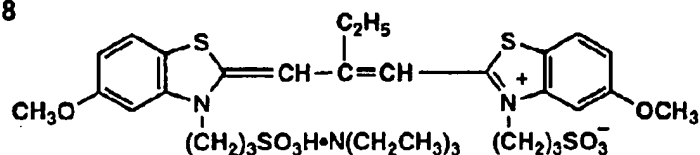
D-27



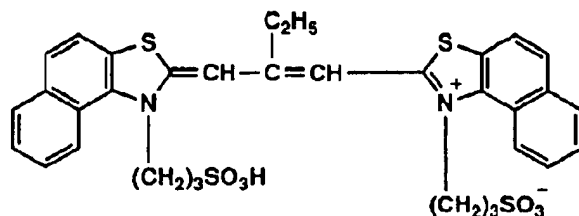
【0156】

【化14】

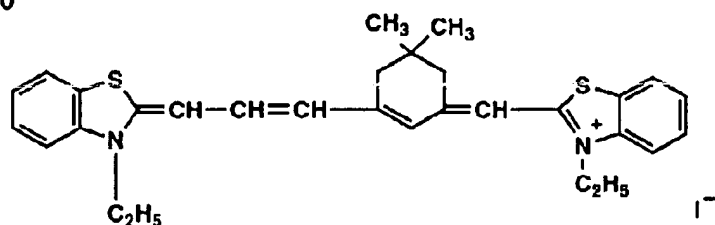
D-28



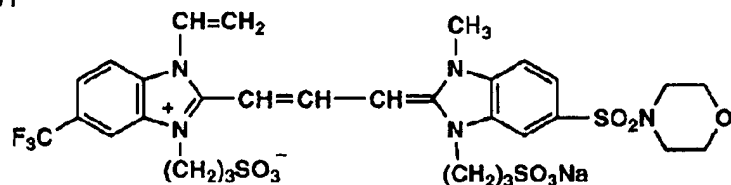
D-29



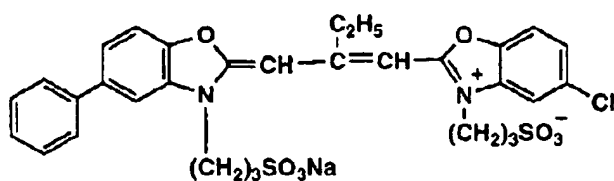
D-30



D-31



D-32

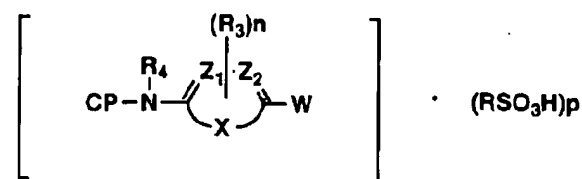


【0157】本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、銀
画像に対応して青色画像を与える下記一般式(2)～
(5)で表されるロイコ化合物を含むことが好ましい。

【0158】

【化15】

一般式(2)

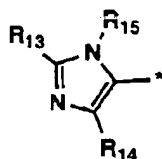
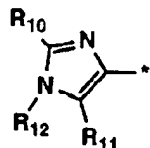
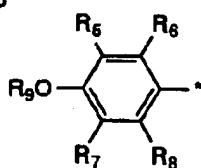


【0159】式中、Wは-NR₁R₂、-OH又は-OZ
を表し、R₁およびR₂はそれぞれアルキル基またはアリ
ール基を表し、Zはアルカリ金属イオンまたは第四級ア
ンモニウムイオンを表す。R₃は水素原子、ハロゲン原

子又は1価の置換基を表し、nは1～3の整数を表す。
Z₁、及びZ₂はそれぞれ窒素原子または=C(R₃)-
を表す。XはZ₁、Z₂及びそれに隣接する炭素原子とと
もに5～6員の芳香族ヘテロ環を構築するのに必要な原

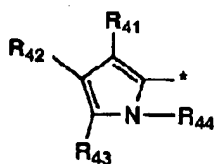
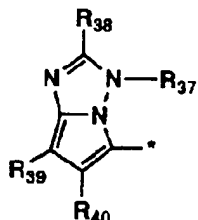
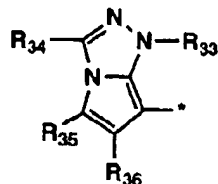
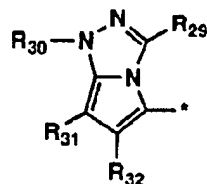
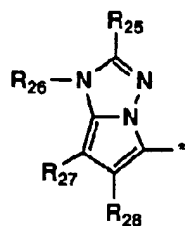
子群を表す。R₄は水素原子、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルホ基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基を表す。R₁、R₂、R₃、R₄は脂肪族基または芳香族基を

CP



【0161】

【化17】

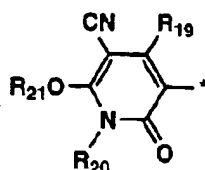
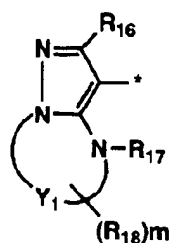


【0162】式中、R₅～R₉はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、及びベンゼン環に置換可能な置換基を表す。またR₅とR₆およびR₇とR₈は互いに結合して5～7員の環を形成してもよい。R₉はR₄と同義である。R₁₀及びR₁₁はそれぞれアルキル基、アリール基、ヘテロ環基

を表す。pは0～2の整数を表す。CPは以下の基を表す。]

【0160】

【化16】



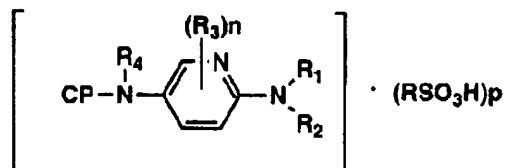
を表す。R₁₂はR₄と同義である。R₁₃及びR₁₄はR₁₀及びR₁₁と同義である。R₁₅はR₁₂と同義である。R₁₆はアルキル基、アリール基、スルホニル基、トリフルオロメチル基、カルボキシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基またはシアノ基を表す。R₁₇はR₄と同義である。R₁₈はR₃と同義であり、mは1～3の整数を表す。Y₁は2つの窒素原子とともに5及び6員の単環または縮合環の含窒素ヘテロ環を構築するのに必要な原子群を表す。R₁₉およびR₂₀はアルキル基又はアリール基を示す。R₂₁はR₄と同義である。R₂₂およびR₂₃はR₁₉およびR₂₀と同義である。R₂₄はR₂₁と同義である。R₂₅、R₂₇およびR₂₈は水素原子または置換基を表す。R₂₆はR₄と同義である。R₂₉、R₃₁およびR₃₂はR₂₅、R₂₇およびR₂₈と同義である。R₃₀はR₂₆と同義である。R₃₄、R₃₅およびR₃₆はR₂₅、R₂₇およびR₂₈と同義である。R₃₃はR₂₆と同義である。R₃₈、R₃₉およびR₄₀はR₂₅、R₂₇およびR₂₈と同義である。R₃₇はR₂₆と同義である。R₄₁、R₄₂およびR₄₃はR₂₅、R₂₇およびR₂₈と同義である。R₄₄はR₂₆と同義である。*は一般式(2)におけるCPと他の部分構造との結合点を表す。

【0163】前記一般式(2)で表される化合物が下記一般式(3)で表される。

【0164】

【化18】

一般式 (3)



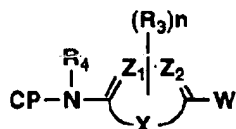
【0165】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 CP 、 n 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および p は一般式(2)における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 CP 、 n 、 R および p と同義である。〕

下記一般式(4)で表される化合物の少なくとも一種と RSO_3H で表される化合物の少なくとも一種を含有する。

【0166】

【化19】

一般式 (4)

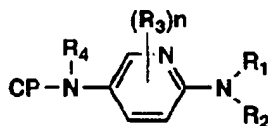


【0167】〔式中、 R_3 、 n 、 R_4 、 W 、 X 、 Z_1 、 Z_2 、および CP は一般式(2)における R_3 、 n 、 R_4 、 W 、 X 、 Z_1 、 Z_2 、および CP と同義である。〕
前記一般式(4)で表される化合物が下記一般式(5)で表される。

【0168】

【化20】

一般式 (5)



【0169】〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 CP および n は一般式(2)における R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 CP および n と同義である。〕

前記一般式(2)～(5)で表される化合物において R_4 、 R_9 、 R_{12} 、 R_{15} 、 R_{17} 、 R_{21} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{30} 、 R_{33} 、 R_{37} および R_{44} で表される基の少なくとも1つが、 $-\text{COOM}^1$ および $-\text{SO}_3\text{M}^2$ (M^1 及び M^2 はそれぞれ水素原子又はアルカリ金属を表す)から選ばれる少なくとも1つで置換されている化合物が挙げられる。

【0170】一般式(2)～(5)において、 R_1 及び R_2 で表されるアルキル基としては、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。これらはさらに置換されていてもよく好ましい置換基としてヒドロキシ基、スルホンアミド基が挙げられる。

【0171】 R_1 及び R_2 で表されるアリール基として好ましくはフェニル基が挙げられる。

【0172】 R_3 で挙げられる1価の置換基としてはアルキル基(例えばメチル基、エチル基、イソプロピル

基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、トリーブチル基等)、シクロアルキル基(例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アラルキル基(例えばベンジル基、2-フェネチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基、 p -トリル基、 p -クロロフェニル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、シアノ基、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、エチルチオ基、 n -ブチルチオ基等)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基等)、スルホニルアミノ基(例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、ウレイド基(例えば3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等)、スルファモイルアミノ基(例えばジメチルスルファモイルアミノ基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、スルホニル基(例えばメタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等)、アシル基(例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等)、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等)、ヒドロキシ基、ニトロ基、イミド基(例えばフタルイミド基等)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等)が挙げられる。

【0173】 R_4 で表されるアシル基として好ましくは、アセチル基、トリフルオロアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。スルホニル基として好ましくは、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等が挙げられる。カルバモイル基として好ましくは、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等が挙げられる。スルファモイル基として好ましくは、ジエチルスルファモイル基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基として好ましくは、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基が挙げられる。アリールオキシカルボ

ニル基として好ましくは、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0174】Zで表されるアルカリ金属としてはナトリウム、カリウム等が挙げられる。第四級アンモニウムとしては、トリメチルベンジルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、テトラデシルアンモニウム等の炭素総数が8以上のアンモニウムが挙げられる。

【0175】X、Z₁、Z₂及びそれに隣接する炭素原子で構築される5～6員の芳香族ヘテロ環としてはピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、テトラジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、イミダゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環等が挙げられる。好ましくはピリジン環である。

【0176】R₅～R₈で表されるベンゼン環に置換可能な置換基としては上述のR₃で挙げられる1価の置換基と同義の基を挙げることができる。好ましくはアルキル基、アシルアミノ基である。

【0177】R₅とR₆及びR₇とR₈が互いに結合して形成する5～7員の環としては、芳香族炭素環及び複素環が挙げられるが、好ましくはベンゼン環を挙げることができる。

【0178】R₁₀及びR₁₁で表されるアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、ヘテロ環基としてはO、S、及びN原子の少なくとも1種を環内に有する5～6員の芳香族複素環（例えば、ピリジン、ピラジン、ピリミジン環等の6員環アジン及びそのベンゼローグ：ピロール、チオフェン、フラン及びそのベンゼローグ：イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チアゾール、オキサゾー

ル、チアジアゾール、オキサジアゾール等の5員環アゾール及びそのベンゼローグ等）が挙げられる。R₁₀及びR₁₁として好ましくはフェニル基、ピラゾリル基、ピリジル基等が挙げられる。

【0179】R₁₆で表されるアルキル基としてはメチル基、イソプロピル基、ペンチル基、セブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。スルホニル基としてはメチンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基等が挙げられる。アリールオキシカルボニル基としてはフェノキシカルボニル基等が挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはエトキシカルボニル基等が挙げられる。カルバモイル基としてはジエチルアミノカルバモイル基等が挙げられる。

【0180】Y₁で表される含窒素ヘテロ環としてはイミダゾール、トリアゾール、テトラゾール等の各環及びそのベンゾ縮合環を挙げることができる。

【0181】R₁₉及びR₂₀で表されるアルキル基としてはメチル基、ペンチル基、セブチル基等が挙げられる。アリール基としてフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0182】R₂₅、R₂₇およびR₂₈で表される置換基としては、フェニル基、メチル基、ベンゾイル基、フェノキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

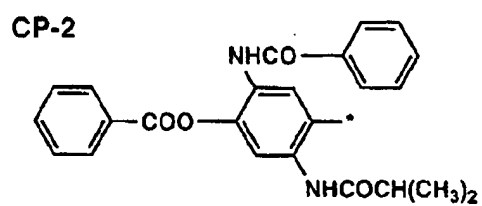
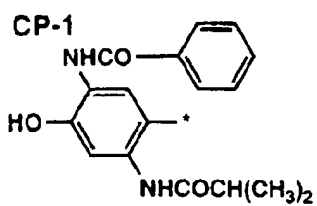
【0183】Rで表される脂肪族基としては、ヘキシル基、ドデシル基等が挙げられる。芳香族基としては、p-トルエン、ドデシルベンゼン等が挙げられる。

【0184】以下、一般式(1)～(4)で表される化合物を具体的に列挙するがこれらに限定されるものではない。

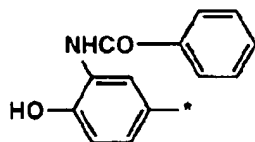
【0185】

【化21】

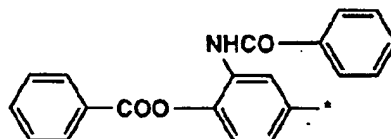
CP



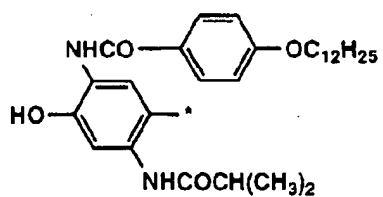
CP-3



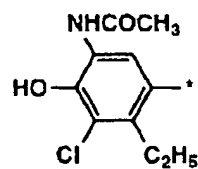
CP-4



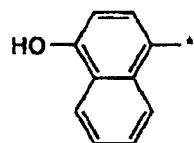
CP-5



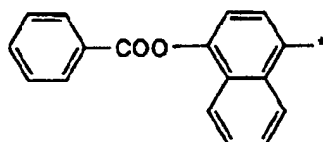
CP-6



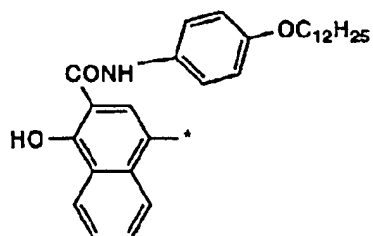
CP-7



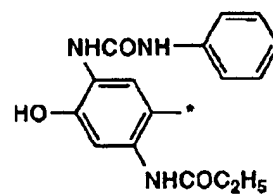
CP-8



CP-9



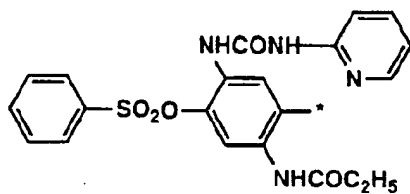
CP-10



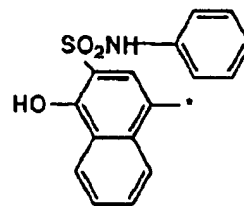
【0186】

【化22】

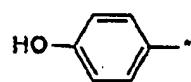
CP-11



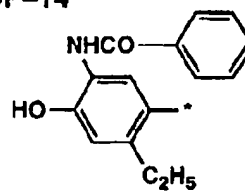
CP-12



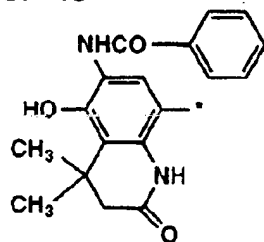
CP-13



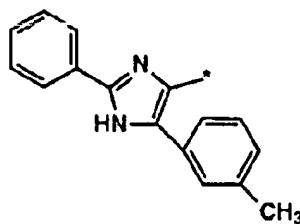
CP-14



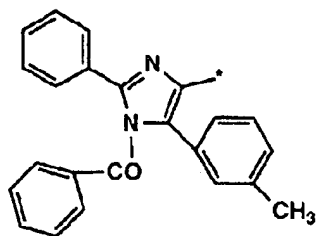
CP-15



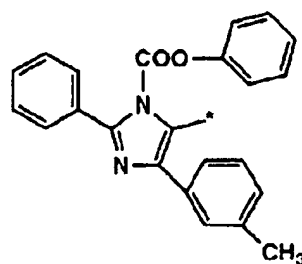
CP-16



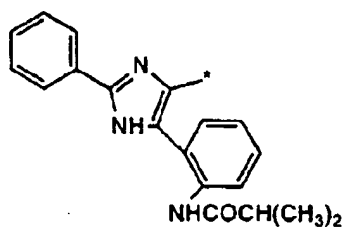
CP-17



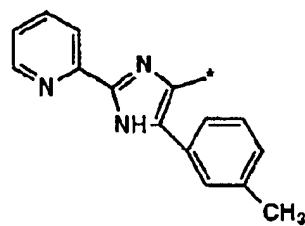
CP-18



CP-19



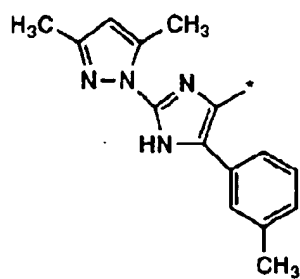
CP-20



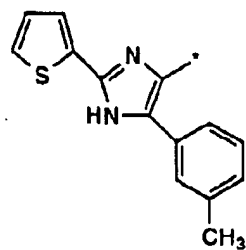
【0187】

【化23】

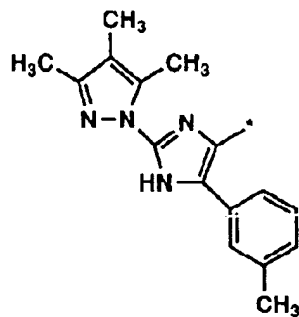
CP-21



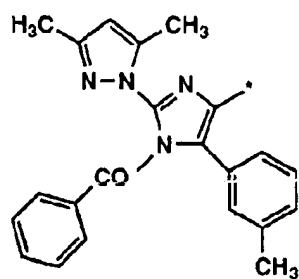
CP-22



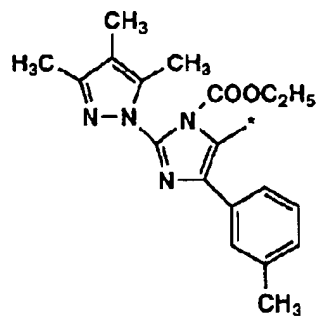
CP-23



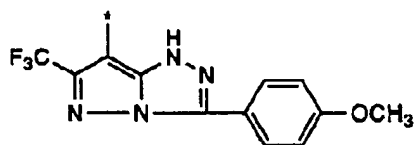
CP-24



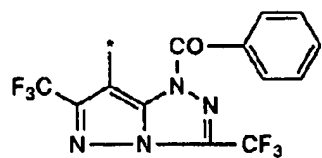
CP-25



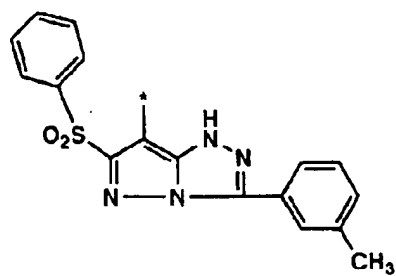
CP-26



CP-27



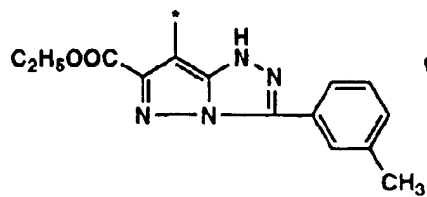
CP-28



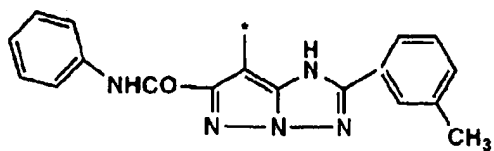
【0188】

【化24】

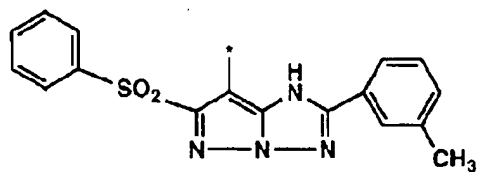
CP-29



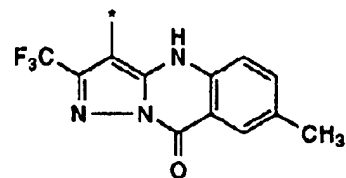
CP-30



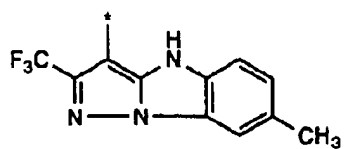
CP-31



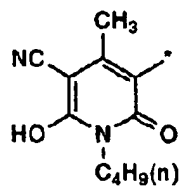
CP-32



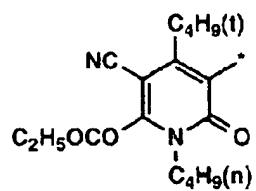
CP-33



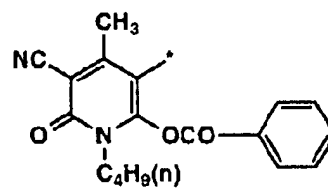
CP-34



CP-35



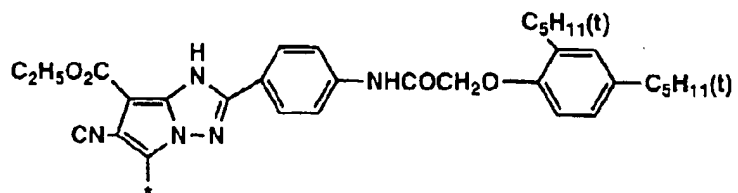
CP-36



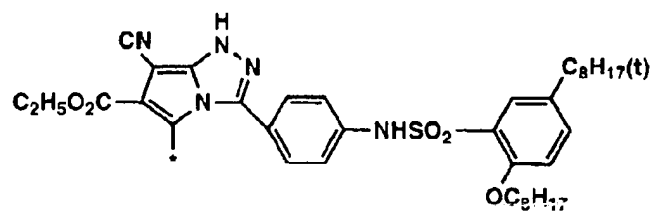
【0189】

【化25】

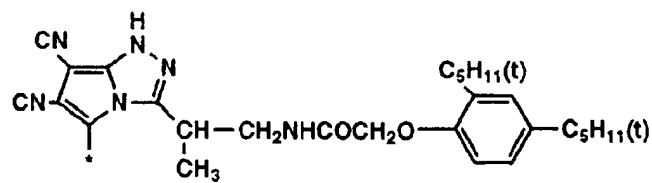
CP-37



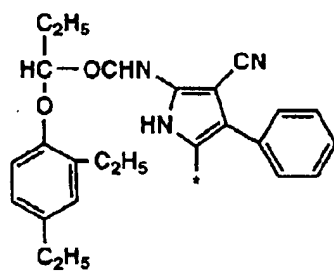
CP-38



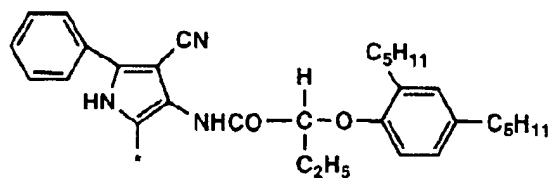
CP-39



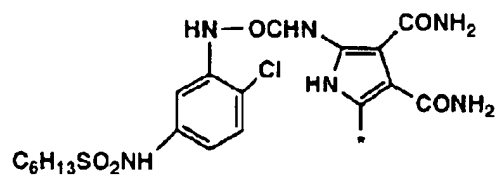
CP-40



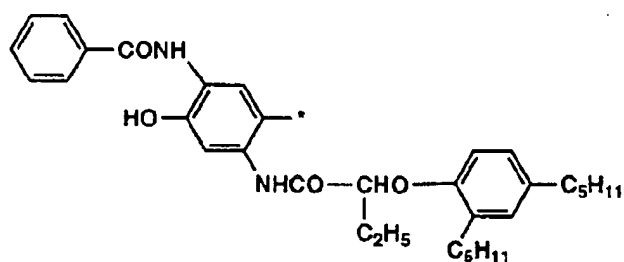
CP-41



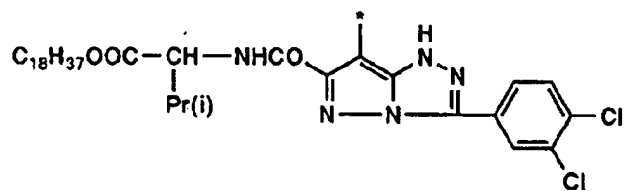
CP-42



CP-43



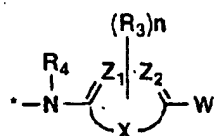
CP-44



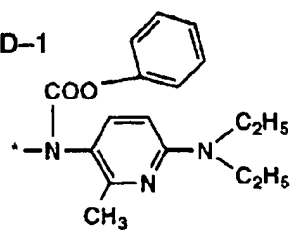
【0191】

【化27】

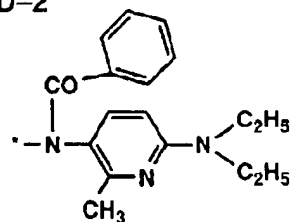
CD



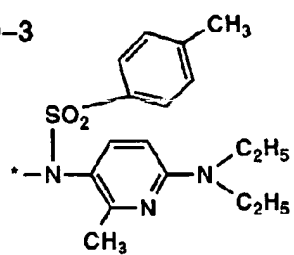
CD-1



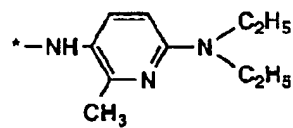
CD-2



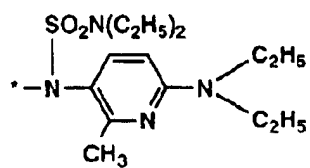
CD-3



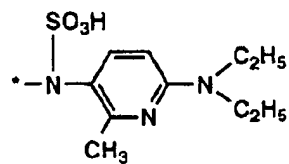
CD-4



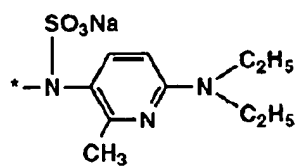
CD-5



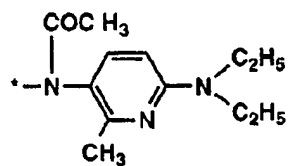
CD-6



CD-7



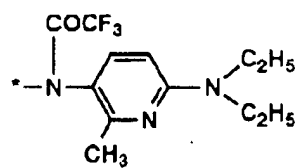
CD-8



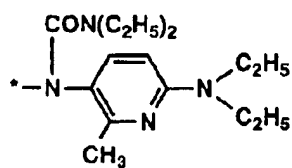
【0192】

【化28】

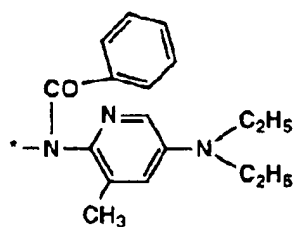
CD-9



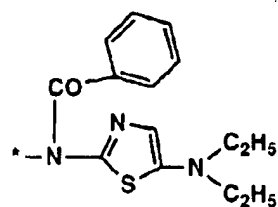
CD-10



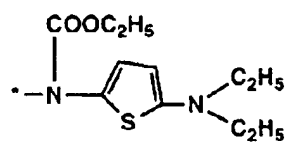
CD-11



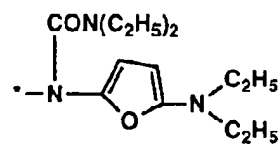
CD-12



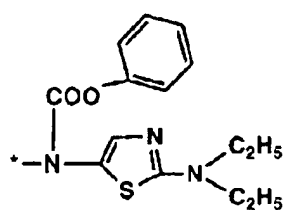
CD-13



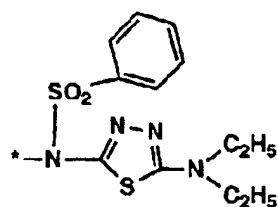
CD-14



CD-15



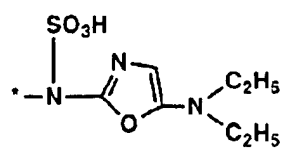
CD-16



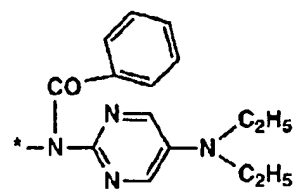
【0193】

【化29】

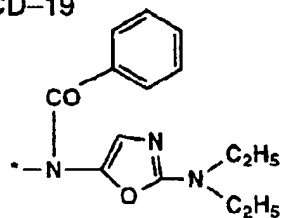
CD-17



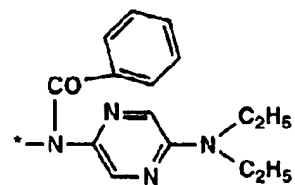
CD-18



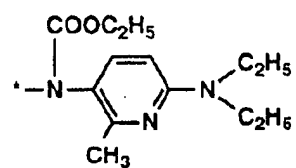
CD-19



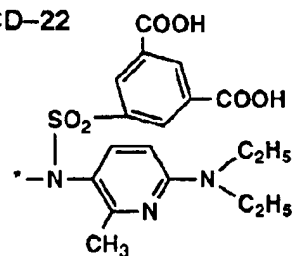
CD-20



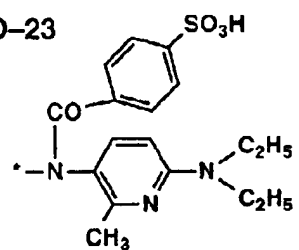
CD-21



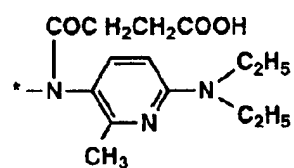
CD-22



CD-23



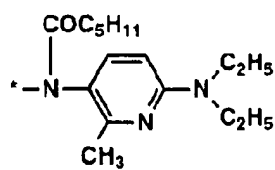
CD-24



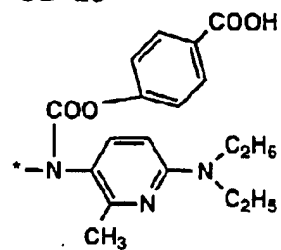
【0194】

【化30】

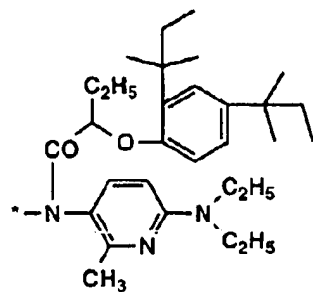
CD-25



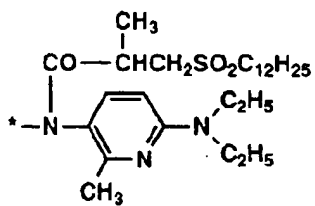
CD-26



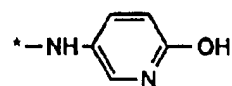
CD-27



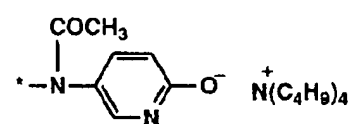
CD-28



CD-29

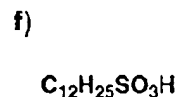
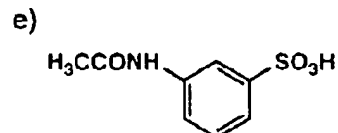
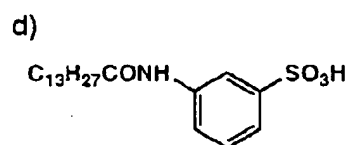
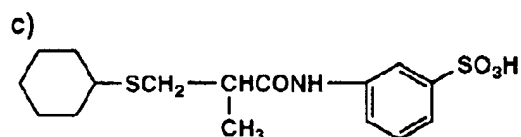
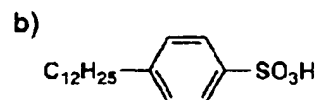
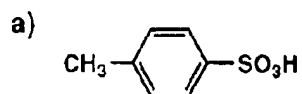


CD-30



【0195】

【化31】

RSO₃H

No.	CP	CD	RSO ₃ H	No.	CP	CD	RSO ₃ H
1	1	1		40	26	15	
2	1	2		41	26	19	
3	1	3		42	33	2	
4	1	4		43	33	10	
5	1	5		44	33	14	
6	1	6		45	33	16	
7	1	7		46	34	2	
8	1	8		47	34	5	
9	1	9		48	35	17	
10	1	10		49	35	21	
11	1	21		50	36	3	
12	1	25		51	37	1	
13	2	2		52	37	4	
14	2	7		53	38	30	
15	2	15		54	40	2	
16	2	20		55	42	8	
17	3	1		56	1	1	b
18	3	2		57	1	4	a
19	3	8		58	1	8	c
20	4	16		59	1	8	a
21	4	22		60	1	9	b
22	5	1		61	2	13	a
23	5	7		62	2	19	c
24	5	11		63	11	1	b
25	5	27		64	17	9	d
26	7	1		65	20	24	a
27	7	2		66	23	4	e
28	8	9		67	26	28	c
29	8	12		68	33	8	b
30	16	2		69	36	3	a
31	16	7		70	39	2	c
32	17	10		71	41	1	e
33	18	13		72	41	4	b
34	21	1		73	42	28	a
35	21	4		74	43	8	
36	21	7		75	43	9	
37	21	18		76	43	4	a
38	26	2		77	44	8	
39	26	7		78	44	9	
				79	44	4	a

【0197】一般式(2)～(5)で表される化合物の添加量としては医用感光材料においては銀1モル当たり $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルが本特許の効果の発現には好ましく、これ以下では銀色調の改良効果が小さく、これ以上では画像全体が暗く感じられ好ましくない。さらに好ましくは、銀1モル当たり $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル含有する場合、特に銀1モル当たり $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モル有する場合が効果の発現において好ましい。

【0198】本発明において、一般式(2)～(5)で表される化合物の添加方法はそれぞれの化合物の性質によって任意の方法が用いられる。例えば固体微粒子分散体として添加する方法、高沸点溶媒に溶解し乳化分散を行った後添加する方法、水混和性有機溶媒(例えばメタノール、エタノール、アセトン等)に溶解し添加する方法等が挙げられる。固体微粒子分散体として添加する場合、分散方法は酸析出法、ボールミル、ジェットミル或

【0196】

【化32】

いはインペラ一分散法等の公知の方法が適用でき、これら固体分散されている染料微粒子の平均粒径は任意の値を取り得るが、好ましくは0.01~20 μ mであり、より好ましくは0.03~2 μ mである。

【0199】一般式(4)、(5)で表される化合物とRSO₃Hのモル比は一般式(4)、(5)で表される化合物1モルに対してRSO₃H1~3モルであることが好ましい。

【0200】一般式(2)~(5)で表される化合物は写真構成層中の任意の層に含有することができるが、増感紙汚染の観点からX線撮影用としては、保護層と支持体の間の層に含有するのが好ましい。

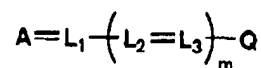
【0201】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に現像処理中に脱色又は/及び流出可能な染料を含有させると、高感度、高鮮鋭度で、かつ迅速処理適性を有した感光材料が得られ、好ましい。感光材料に用いられる染料としては、感光材料に応じて、所望の波長を吸収して該波長の影響を除くことにより、鮮鋭性を向上させ得るような染料から適宜に選択して使用することが出来る。該染料は感光材料の現像処理中に脱色若しくは流出し、画像完成時には着色が視認出来ない状態となっていることが好ましい。

【0202】本発明において、染料は、pH7以下で水に不溶性でpH8以上で実質的に水溶性である染料であり、具体的には下記の一般式(6)~(11)で表される染料から選ばれる。

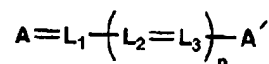
【0203】

【化33】

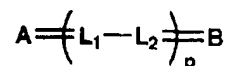
一般式(6)



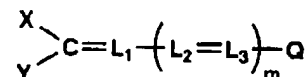
一般式(7)



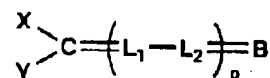
一般式(8)



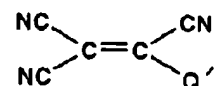
一般式(9)



一般式(10)



一般式(11)



【0204】〔式中、AおよびA'は同一でも異なってもよく、それぞれ酸性核を表し、Bは塩基性核を表し、Qはアリール基または複素環基を表し、Q'は複素環基を表し、XおよびYは同一でも異なってもよく、それぞれ電子吸引性基を表し、L₁、L₂およびL₃はそれぞれメチン基を表す。mは0または1を表し、nは0、1または2を表し、pは0または1を表す。但し、一般式(6)~(11)で表される染料は、分子中にカルボキシ基、スルホンアミド基およびスルファモイル基から選ばれる基を少なくとも1つ有する。〕

一般式(6)、(7)および(8)のAおよびA'で表される酸性核としては、好ましくは5-ピラズロン、バルビツール酸、チオバルビツール酸、ローダニン、ヒダントイン、チオヒダントイン、オキサゾロン、イソオキサゾロン、インダンジオン、ピラゾリジンジオン、オキサゾリジンジオン、ヒドロキシピリドン、ピラゾロピリドンが挙げられる。

【0205】一般式(8)および(10)のBで表される塩基性核としては、好ましくはピリジン、キノリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、チアゾール、ベンズチアゾール、ナフトチアゾール、インドレニン、ピロール、インドールが挙げられる。

【0206】一般式(6)および(9)のQで表されるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、ジュロリジル基等が挙げられる。また、一般式(6)、(9)および(11)のQおよびQ'で表される複素環基としては、例えばピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、インドリル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。該アリール基および複素環基は、置換基を有するものを含み、該置換基としては、例えばアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルホンアミド基、スルファモイル基等が挙げられ、これら置換基は2種以上組合わせて有してもよい。好ましい置換基としては、炭素数1~8のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-メトキシエチル基等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子等)、炭素数1~6のアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、メチレンジオキシ基、*n*-ブトキシ基等)、置換アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(*n*-ブチル)アミノ基、*N*-エチル-*N*-ヒドロキシエチルアミノ基、*N*-エチル-*N*-メタンスルホンアミドエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピロリジノ基等)、カルボキシ基、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基等)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、メチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)であり、これら置換基を組合わせてもよい。

【0207】一般式(9)および(10)のXおよびYで表される電子吸引性基は、同一でも異なってもよく、置換基定数Hammettの σ_p 値(藤田稔夫編、「化学の領域増刊122号 薬物の構造活性相関」, 96~103頁(1979)南江堂などに記載されている。)が0.3以上の基が好ましく、例えばシアノ基、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基等)、アリーロキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、4-ヒドロキシフェノキシカルボニル基)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、メチルカルバモイル基、エチルカルバ

モイル基、ブチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、4-カルボキシフェニルカルバモイル基等)、アシル基(例えばメチルカルボニル基、エチルカルボニル基、ブチルカルボニル基、フェニルカルボニル基、4-エチルスルホンアミドフェニルカルボニル基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、オクチルスルホニル基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基、4-クロロスルホニル基等)が挙げられる。

【0208】一般式(6)~(10)の L_1 、 L_2 および L_3 で表されるメチン基は、置換基を有するものを含み、該置換基としては例えば炭素原子数1~6のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ヘキシル基等)、アリール基(例えばフェニル基、トリル基、4-ヒドロキシフェニル基等)、アラキル基(例えばベンジル基、フェネチル基等)、複素環基(例えばピリジル基、フリル基、チエニル基等)、置換アミノ基(例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基等)が挙げられる。

【0209】一般式(6)~(11)で表される染料の中で、分子中にカルボキシ基を少なくとも1つ有する染料が好ましく用いられ、さらに好ましくは一般式(6)で表される染料であり、特に好ましくは一般式(6)においてQがフリル基である染料である。

【0210】染料は、平均粒子径が0.01 μ m~5 μ mとなるように固体微粒子状に分散することが好ましく、さらに好ましくは0.01 μ m~1 μ mであり、特に好ましくは0.01 μ m~0.5 μ mである。また、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、さらに好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下となる固体微粒子分散物である。ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0211】

(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) $\times 100$

染料を添加含有せしめる構成層は、ハロゲン化銀乳剤層若しくはそれより支持体に近い層又はその両方であることが好ましく、更に好ましくは、透明支持体に隣接した塗設層中に添加するのが効果的である。染料は支持体に近い側でその濃度が高いことが好ましい。

【0212】上記染料の添加量は、鮮鋭性の目標に応じて、変えることが出来る。好ましくは、0.2~20mg/m²、より好ましくは、0.8~15mg/m²である。

【0213】ハロゲン化銀乳剤層を着色する場合には、塗布前のハロゲン化銀乳剤液中に、また親水性コロイドの水溶液に染料を加えて、これらの液を支持体上に直接或いは他の親水性コロイド層を介して種々の方法で塗布すれば良い。

【0214】本発明のハロゲン化銀写真感光材料の表面層には滑り剤として米国特許3,489,576号、同4,047,958号などに記載のシリコン化合物、特公昭56-23139号記載のコロイダルシリカなどの他に、パラフィンワックス、高級脂肪酸エステル、澱粉誘導体などを用いることができる。

【0215】さらに本発明においてはハロゲン化銀乳剤層乃至乳剤層以外の構成層のいずれか任意の少なくとも1層に、圧力耐性向上の目的でポリマーラテックスを含有させることができる。ポリマーラテックスとしてはアクリル酸のアルキルエステルのホモポリマーまたはアクリル酸、スチレンなどとのコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、活性メチレン基、水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーからなるポリマーまたはコポリマーを好ましく用いることができる。

【0216】特にバインダーであるゼラチンとの親和性を高めるためにアクリル酸のアルキルエステル、スチレンなど疎水性モノマーを主成分とした水溶性基又はゼラチンとの架橋性基を有するモノマーとのコポリマーが最も好ましく用いられる。水溶性基を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸などであり、ゼラチンとの架橋性を有するモノマーの望ましい例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、N-メチロールアクリルアミドなどである。

【0217】本発明に用いられるマッド剤としては、例えば米国特許2,992,101号、同2,701,245号、同4,142,894号、同4,396,706号などに記載のようなポリメチルメタクリレート、ホモポリマー又はメチルメタクリレートとメタクリル酸とのポリマー、澱粉などの有機化合物、シリカ、二酸化チタン、硫酸ストロンチウム、硫酸バリウムなどの無機化合物の微粒子を併用することができる。粒子サイズとしては0.6から10 μ m、特に1~5 μ mであることが好ましい。

【0218】本発明に用いられるマッド剤としては有機物凝集粒子も用いることができる。有機物凝集粒子とは0.05~0.50 μ mの粒子径の小さい一時粒子が複数凝集した粒子径の1.0~20 μ mの凝集粒子を言う。凝集粒子の形状は球形、不定形のどちらでもよい。有機物としての成分はアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートやアルキル基をフッ素やケイ素で置換したメタクリレート、アクリレートやスチレンから任意に選択され、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよいがポリメチルメタクリレートが好ましい。具体例としては綜研化学(株)製のGR-5、GR-5Pが挙げられる。ヘイズを劣化せず効果を出すための好まし

い添加量は10~200mg/m²である。

【0219】無機微粒子としては主成分がケイ素、アルミニウム、チタン、インジウム、イットリウム、スズ、アンチモン、亜鉛、ニッケル、銅、鉄、コバルト、マンガ、ン、モリブデン、ニオブ、ジルコニウム、バナジウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などから選ばれる酸化物であるがその中でも透明性、硬度の点でケイ素酸化物(コロイダルシリカ)、アルミ酸化物、錫酸化物、バナジウム酸化物、イットリウム酸化物が好ましい。これらの無機酸化物が水に分散されてゾルになった際に、自身の水分散安定性を高めるために表面がアルミナ、イットリウム、セリウムなどで処理されていてもよい。またゼラチンとの親和性を高めるためにあらかじめ架橋されたゼラチンによりシェリングされていてもよい。本発明に用いられる無機微粒子の好ましい使用量は添加すべき層のバインダーとして用いられているゼラチンに対して乾燥重量比で0.05~1.0で、好ましくは0.1~0.7である。また上記の無機微粒子は併用してもよい。なお無機微粒子の好ましい粒径は1~300nmである。

【0220】本発明に好ましく用いられる親水性コロイド層には、複合ラテックスを含有する。複合ラテックス量はゼラチンに対して0.3~1.1の重量比で含有する。

【0221】本発明に好ましく用いられる複合ラテックスは、無機微粒子及び疎水性ポリマーからなる複合高分子微粒子の分散物、或いは無機微粒子の存在下である。

【0222】本発明に好ましく用いられる複合ラテックスに用いられる無機微粒子としては、例えば無機酸化物、窒化物、硫化物等が挙げられるが、好ましくは酸化物である。具体的には、例えばSi、Na、K、Ca、Ba、Al、Zn、Fe、Cu、Sn、Ti、In、W、Y、Sb、Mn、Ga、V、Nb、Tu、Ag、Bi、B、Mo、Ce、Cd、Mg、Be、Pb等の単一又は複合の酸化物が好ましく、特にSi、Y、Sn、Ti、Al、V、Sb、In、Mn、Ce、Bの単一又は複合の酸化物が乳剤との混和性の点から好ましい。

【0223】これらは結晶性のものでも、非晶質のものでもよいが、好ましくは非晶質のものである。無機微粒子の平均粒径は、0.5~3000nm程度、好ましくは3~500nmである。無機微粒子は水及び/又は水に可溶な溶媒に分散させて用いるのが好ましい。無機微粒子の添加量は疎水性高分子化合物に対して1~200重量%程度、好ましくは30~1000重量%である。

【0224】以下に好ましい酸化物の例を示す。

【0225】

SO-1 SiO₂
SO-2 TiO₂

SO-11 ZrSiO₄
SO-12 CaWO₄

SO-3	ZnO	SO-13	CaSiO ₃
SO-4	SnO ₂	SO-14	InO ₂
SO-5	MnO ₂	SO-15	SnSbO ₂
SO-6	Fe ₂ O ₃	SO-16	Sb ₂ O ₃
SO-7	ZnSiO ₄	SO-17	Nb ₂ O ₅
SO-8	Al ₂ O ₃	SO-18	Y ₂ O ₃
SO-9	BeSiO ₄	SO-19	CeO ₂
SO-10	Al ₂ SiO ₅	SO-20	Sb ₂ O ₃

これらのなかで好ましいのは、Siの酸化物であり、更にはコロイダルシリカである。

【0226】また、前記疎水性ポリマーとは、現像処理液等の水溶液中に溶出しないものを言う。疎水性高分子化合物を形成する疎水性単量体としては、ビニルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、オレフィン類、スチレン類、クロトン酸エステル類、イタコン酸ジエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、ビニル異節環化合物、グリシジルエステル類、不飽和ニトリル類、各種不飽和酸等を挙げることができるが、本発明に用いる複合ラテックスを形成するものとして好ましくはビニルエステル類、アクリル酸エステル類及びメタクリル酸エステル類から選ばれる少なくとも1種、又はスチレン類であり、前者として特に好ましくはエステル基の炭素数が6以上のものである。又、これらの疎水性単量体にグリシジル基を持つ疎水性単量体を併用することが好ましく、少なくとも1重量%、更に好ましくは20重量%以上併用する。

【0227】複合ラテックスの重合方法としては、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、放射線重合法等が挙げられる。

【0228】(複合ラテックスL-1の製造例) 1000mlの4つ口フラスコに攪拌器、温度計、滴下ロート、窒素導入管、還流冷却器を取り付け、窒素ガスを導入して脱酸素を行いつつ、蒸留水360cc、30重量%のコロイダルシリカ分散物126gを加え、内部の温度が80℃となるまで加熱し、ヒドロキシプロピルセルロース4.5g、ドデシルベンゼンスルホン酸1gを添加した。開始剤として過硫酸アンモニウム0.023gを添加し、次いで酢酸ビニル12.6gを添加して、4時間反応させた。その後冷却し水酸化ナトリウム溶液でpHを6に調整して複合ラテックスL-1を得た。

【0229】本発明のハロゲン化銀写真感光材料には水溶性ポリマーを含有させることが好ましい。水溶性ポリマーとしては米国特許3,271,158号には記載されているようなポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを有効に用いることができる。またデキストリン、デキストラン、サッカロース、プルランなどの多糖類も有効である。なかでもポリアクリルアミド、デキストラン、デキストリンが好ましく、特にデキストリンが好ましい。これらの物質の平均

分子量は好ましくは2万以下で、さらに好ましくは1万以下である。

【0230】本発明においてハロゲン化銀乳剤層の親水性バインダー量は、乳剤層が支持体の両側にある場合は支持体片側当たり3.0g/m²以下が好ましく、更に好ましくは1.0g~2.0g/m²である。また支持体の片側にある場合は6.0g/m²以下が好ましく、更に好ましくは4.0g/m²以下である。

【0231】感光材料には、乳剤層またはその他の層のある層に、現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ヒドロキノン、フェニレンジアミンまたは3-ピラゾリドンなどを含んでもよい。

【0232】感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び非感光性の親水性コロイド層には無機又は有機の硬膜剤を含有することが好ましい。例えばクロム塩(クロム明礬、酢酸クロムなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒドなど)、N-メチロール化合物(ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントインなど)、ジオキサン誘導体(2,3-ジヒドロキシジオキサンなど)、活性ビニル化合物(1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス(ビニルスルホン)メチルエーテル、N,N'-メチレンビス(β-(ビニルスルホン)プロピオンアミド)など、活性ハロゲン化合物(2,4-ジクロル-6-ヒドロキシー-s-トリアジンなど)、ムコハロゲン酸類(ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸など)、イソキサゾール類、2-クロル-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチンなどを単独または組み合わせて用いることができる。なかでも特開昭53-41221号、同53-57257号、同59-162456号、同60-80846号などに記載の活性ビニル化合物及び米国特許3,325,287号に記載の活性ハロゲン化合物が好ましい。

【0233】高分子硬膜剤も有効に利用しうる。例えばジアルデヒド澱粉、ポリアクロレイン、米国特許3,396,029号記載のアクロレイン共重合体のようなアルデヒド基を有するポリマー、米国特許3,623,878号記載のエポキシ基を有するポリマー、米国特許3,362,827号、RD-17333(1978)などに記載されているジクロロトリアジン基を有するポリマー、特開昭56-66841号に記載されている活性エステル基を有するポリマー、特開昭56-1425

24号、米国特許4,161,407号、特開昭54-65033号、RD-16725(1978)などに記載されている活性ビニル基、或いはその前駆体となる基を有するポリマーなどが好ましく、中でも特開昭56-142524号に記載されているような長いスペーサーによって活性ビニル基、或いはその前駆体となる基がポリマー主鎖に結合されているようなポリマーが特に好ましい。

【0234】本発明の写真感光材料は迅速処理を行うことが好ましい。その際迅速処理に適するように、該感光材の塗布工程において、予め適量の硬膜剤を添加しておく、現像一定着—水洗工程での水膨潤率を調整することで乾燥開始前の感光材料中の含水量を少なくしておくことが好ましい。

【0235】尚、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は現像処理中の膨潤率が150～250%が好ましく、膨張後の膜厚が70 μ m以下が好ましい。水膨潤率が250%を越えると乾燥不良を生じ、例えば自動現像機処理、特に迅速処理において搬送不良も併発する。また、水膨潤率が150%未満では現像した際に現像ムラや残

色が増加する悪い傾向がある。ここで言う水膨潤率とは、各処理液中で膨潤した後の膜厚と現像処理前の膜厚との差を求め、これを処理前の膜厚で除して100倍したものを言う。

【0236】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-17643の28頁及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。適当な支持体としてはプラスチックフィルムなどで、これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0237】感光材料には、更に目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。使用される添加剤その他としては例えばRD-17643(1978年12月)、同18716(1979年11月)及び同308119(1989年12月)に記載されたものが挙げられる。それらの記載箇所を以下に掲載した。

【0238】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～998	IVA
減感色素	23	IV			998	IVB
染料	25～26	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	VI	649 右		998～1000	VI
増白剤	24	V	647 右		998	V
硬膜剤	26	X	651 左上		1004～1005	X
界面活性剤	26～27	XI	650 右下		1005～1006	XI
帯電防止剤	27	XIII	650 右下		1006～1007	XIII
可塑剤	27	XII	650 右下		1006	XII
スベリ剤	27	XII	650 右下			
マット剤	28	XVI	650 右		1008～1009	XVI
バインダー	26	IX	651 左		1003～1004	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0239】次に本発明の好ましい現像処理について述べる。

【0240】本発明の感光材料の処理は例えば、前記RD17643の29頁XX項～30頁XXI項あるいはRD308119の1011頁XX項～1012頁XXI項に記載されるような処理液による処理がされてよい。

【0241】また、固体処理剤を用いた現像処理は好ましく用いられる。処理槽に固体処理剤を供給する機構を

有した自動現像機は、供給手段としては、例えば固体処理剤が錠剤である場合、実開昭63-137783号、同63-97522号、実開平1-85732号等公知の方法があるが、要は錠剤を処理槽に供給せしめる機能が最低限付与されていればいかなる方法でもよい。又固体処理剤が顆粒又は粉末である場合には実開昭62-81964号、同63-84151号、特開平1-292375号、記載の重力落下方式や実開昭63-1051

59号、同63-195345号等記載のスクリー又はネジによる方式が公知の方法としてあるが、これらに限定されるものではない。

【0242】固体処理剤を投入する場所は処理槽中であれば何処でもよいが、好ましいのは、感光材料を処理する処理部と連通し、該処理部との間を処理液が流通している場所であり、更に処理部との間に一定の処理液循環量があり溶解した成分が処理部に移動する構造が好ましい。固体処理剤は温調されている処理液中に投入されることが好ましい。

【0243】本発明の処理方法に用いる現像剤中には、現像主薬として特開平6-138591号記載のジヒドロキシベンゼン類、アミノフェノール類、ピラゾリドン類の他に特開平5-165161号記載のレダクトン類も用いられる。使用されるピラゾリドン類の内、特に4位が置換されたもの（ジメゾン、ジメゾンS等）は水溶性や固体処理剤自身の経時による変化が少なく特に好ましい。

【0244】保恒剤として、特開平6-138591号記載の亜硫酸塩の他、有機還元剤を保恒剤として用いることができる。その他に特開平5-289255号記載のキレート剤や同号記載の硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。

【0245】また銀スラッジ防止剤として特開平5-289255号、特開平6-308680号（一般式〔4-a〕〔4-b〕）記載の化合物を添加することも好ましい。尚、シクロデキストリン化合物の添加も好ましく、特開平1-124853号記載の化合物が特に好ましい。

【0246】現像剤にアミン化合物を添加することもでき、米国特許4,269,929号記載の化合物が特に好ましい。

【0247】現像剤には、緩衝剤を用いることが必要で、緩衝剤としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ酸）、四ホウ酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、*o*-ヒドロキシ安息香酸カリウム、*o*-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（*o*-スルホサリチル酸ナトリウム）、*o*-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（*o*-スルホサリチル酸ナトリウム）等を挙げることができる。

【0248】現像促進剤としては、チオエーテル系化合物、*p*-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、*p*-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

【0249】カブリ防止剤としては、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールを例として挙げることができる。

【0250】本発明に用いられる現像剤組成物には、更に必要に応じて、メチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物、その他特公昭47-33378号、同44-9509号記載の化合物を現像主薬の溶解度を上げるための有機溶剤として使用することができる。

【0251】さらにまた、その他ステイン防止剤、スラッジ防止剤、重層効果促進剤等各種添加剤を用いることができる。

【0252】本発明に使用される定着剤は定着剤として公知の化合物を添加できる。定着主薬の他、キレート剤、*pH*緩衝剤、硬膜剤、保恒剤などが添加できる。その他、硬膜剤として重亜硫酸塩付加物や公知の定着促進剤も用いることができる。

【0253】処理に先立ち、スターターを添加することも好ましく、スターターを固体化して添加することも好ましい。スターターとしてはポリカルボン酸化合物の如き有機酸の他にKBrの如きアルカリ土類金属のハロゲン化合物や有機抑制剤、現像促進剤が用いられる。

【0254】本発明の感光材料は、全処理時間が10～45秒で処理されるのが好ましく、より好ましくは15秒～30秒である。本発明でいう全処理時間とは自動現像機で、現像から乾燥までの工程を45秒以内で完了させることをいう。即ち、感光材料の先端が現像液に浸漬され始める時点から、処理工程を経て同先端が乾燥ゾーンを出てくるまでの時間（いわゆるDry to Dryの時間）が45秒以内であることである。

【0255】乾燥時間は通常35～100℃、好ましくは40～80℃の熱風を吹き付けたり、遠赤外線による加熱手段が設けられた乾燥ゾーンが自動現像機に設置されていてもよい。自動現像機には現像、定着、水洗の各工程の間に、感光材料に水又は定着能を持たない酸性溶液のリンス液を付与する機構を備えた自動現像機（特開平3-264953号）を用いてもよい。さらに現像液や定着液を調液できる装置を内蔵していてもよい。

【0256】本発明の感光材料はその乳剤層と放射線増感紙を密着させて撮影する。放射線増感紙の蛍光体層における蛍光体の充填率は好ましくは68%以上、更に好ましくは70%以上、最も好ましくは72%以上であ

る。

【0257】また、蛍光体層の厚みは150 μ m以上、250 μ m以下が好ましい。蛍光体層の厚みが150 μ m未満であると鮮鋭性が急激に劣化するからである。

【0258】放射線増感紙は、傾斜粒径構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒径の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒径の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒径のものは0.5~2.0 μ mで、大粒径のものは10~30 μ mの範囲が好ましい。

【0259】組み合わせに使用する蛍光増感紙は、蛍光体粒子の充填率を高めることでそれぞれの増感紙のX線吸収が蛍光体層の厚み100 μ m当たりX線吸収率は30%以上であることが好ましい。なおX線吸収量は次のようにして求めた。即ち、3相の電力供給で固有圧過がアルミニウム2.2mm相当のX線発生装置から80KVで運転されるタングステン・ターゲットから生じたX線を厚さ3mmの純度99%以上のアルミニウム板を透過させ、ターゲット管のタングステンアノードから200cmの位置に固定した放射線増感紙に到着させ、次いでその放射線増感紙の蛍光体層から50cm後の位置で電離型線量計を用いて測定しX線吸収量を求めた。基準としては増感紙を透過させないで測定した上記測定位置でのX線量を用いた。

【0260】放射線増感紙に用いられる好ましい結合剤としては熱可塑性エラストマーが挙げられる。具体的にはポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソプレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム及びシリコンゴムからなる群より選ばれる少なくとも1種の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0261】蛍光体の充填率は、蛍光増感紙の保護層を除去し、有機溶剤を使用して蛍光体層全体を溶出して圧過、乾燥し、電気炉を使って600℃で1時間焼成して表面の樹脂を除去した蛍光体の重量を0g、溶出前の蛍光体層膜厚をPcm、溶出に使用した増感紙の面積Qcm²、蛍光体の比重をRg/cm³としたとき、
 蛍光体充填率=(0÷(P×Q×R))×100
 によって計算される値である。

実施例-1

〈沃臭化銀六角平板粒子の調製〉

乳剤-1の調製

A ₁ オセインゼラチン	75.5g
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩(10%エタノール水溶液)	6.78ml
臭化カリウム	64.7g
水で	10800mlにしあげる
B ₁ 0.7N 硝酸銀水溶液	1340ml

【0262】放射線増感紙に用いられる好ましい蛍光体としては以下に示すものが挙げられる。

【0263】タングステン酸塩系蛍光体(CaWO₄、MgWO₄、CaWO₄:Pbなど)、テルビウム賦活希土類硫化物系蛍光体[Y₂O₂S:Tb、Gd₂O₂S:Tb、La₂O₂S:Tb、(Y、Gd)₂O₂S:Tb、(Y、Gd)O₂S:Tb、Tm等]、テルビウム賦活希土類磷酸塩系蛍光体(YPO₄:Tb、GdPO₄:Tb、LaPO₄:Tb等)、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体(LaOBr:Tb、LaOBr:Tb、Tm、LaOCl:Tb、LaOCl:Tb、Tm、LaOBr:Tb、GdOBr:Tb、GdOCl:Tb等)、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体(LaOBr:Tm、LaOCl:Tm等)、硫酸バリウム系蛍光体[BaSO₄:Pb、BaSO₄:Eu²⁺、(Ba、Sr)SO₄:Eu²⁺等]、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属磷酸塩系蛍光体[Ba₂(PO₄)₂:Eu²⁺、(BaPO₄)₂:Eu²⁺等]、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体[BaFCl:Eu²⁺、BaFBr:Eu²⁺、BaFCl:Eu²⁺、Tb、BaFBr:Eu²⁺、Tb、BaF₂·BaCl₂·KCl:Eu²⁺、(Ba、Mg)F₂·BaCl₂·KCl:Eu²⁺等]、沃化物系蛍光体(CsI:Na、CsI:Tl、NaI、KI:Tl等)硫化物系蛍光体[ZnS:Ag、(Zn、Cd)S:Ag、(Zn、Cd)S:Cu、(Zn、Cd)S:Cu、Al等]、磷酸ハフニウム系蛍光体(HfP₂O₇:Cu等)、タンタル酸塩系蛍光体[YTaO₄、YTaO₄:Tm、YTaO₄:Nb、(Y、Sr)、TaO_{4-x}:Nb、LuTaO₄、LuTaO₄:Nb、(Lu、Sr)TaO_{4-x}:Nb、GdTaO₄:Tm、Gd₂O₃·Ta₂O₅·B₂O₃:Tb等]。

【0264】本発明に用いられる蛍光体はこれらに限られものではなく、放射線の照射により可視または近紫外領域の発光を示す蛍光体であれば使用できる。

【0265】

【実施例】以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0266】

C ₁ 2.0N 硝酸銀水溶液	1500ml
D ₁ 1.3N 臭化カリウム水溶液	410ml
E ₁ 2.0N 臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
F ₁ オセインゼラチン	125g
水	4000ml

55℃で特公昭58-58288号に示される混合攪拌機を用いて溶液A₁に溶液B₁を400ml及び溶液D₁全量を同時混合法により40秒を要して添加し、核形成を行った。

【0267】溶液B₁及び溶液D₁の添加終了後、溶液F₁を添加し、70℃まで昇温し熱成を行う。さらに溶液B₁の残量を25分かけて添加した後、28%アンモニア水溶液を用いて10分間熱成を行い、酢酸にてpHを中性に戻す。溶液C₁とE₁をpAg=7.8に保ちながら臨界成長速度に見合った速度で同時添加混合し、C₁を全量添加した後に沈降法にて可溶性塩類を脱塩除去し

乳剤-3の調製

H₃ 3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子(平均粒径0.05μm)から成る微粒子乳剤(*)

* 0.06モルの沃化カリウムを含む5.0重量%のゼラチン水溶液6.64リットルに7.06モルの硝酸銀と7.06モルの沃化カリウムを含む水溶液それぞれ2リットルを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0調整した。

【0270】溶液C₁、E₁添加開始と同時にH₃の沃化銀微粒子を添加し、溶液C₁、E₁と同一時間で添加終了する以外は乳剤-1と全く同様に乳剤-3を調製した。

乳剤-6の調製

G₆ KSCN水溶液(2N)

C₁、E₁添加終了後にG₆とH₃を添加し、5分間攪拌した後脱塩を行った。それ以外は乳剤-1と同様に調製した。

【0274】乳剤-7の調製C₁、E₁添加終了後に温度乳剤-8の調製

A ₇ オセインゼラチン	75.0g
KI	1.25g
NaCl	33.0g
蒸留水で15000mlとする	
B ₇ 硝酸銀	410g
蒸留水で684mlとする	
C ₇ 硝酸銀	11590g
蒸留水で19316mlとする	
D ₇ KI	4g
NaCl	140g
蒸留水で684mlとする	
E ₇ NaCl	3980g
蒸留水で19274mlとする	

た。この乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.20μm、平均粒径(円直径換算)は0.80μmであることを電子顕微鏡にて確認した。又、円相当径の分布は15%であった。

【0268】乳剤-2の調製

E₁をKIを0.2モル%含むKBrI水溶液にする以外は乳剤-1と全く同様に乳剤-2を調製した。

【0269】

0.008モル相当

【0271】乳剤-4の調製

溶液C₁の95%を添加した後、添加を一時停止しH₃の沃化銀微粒子をラッシュ添加し5分攪拌後残りの添加を再開する以外は乳剤-1と全く同様に乳剤-4を調製した。

【0272】乳剤-5の調製

溶液C₁の95%を添加した後、H₃の沃化銀微粒子をC₁添加ENDまでで全量添加できるように時間をかけて添加する以外は乳剤-1と全く同様に乳剤-5を調製した。

【0273】

60ml

を50℃に下げ、H₃の沃化銀微粒子をラッシュ添加し、60分間攪拌を続けた以外は乳剤-1と同様に調製した。

【0275】

40℃において、特公昭58-58288号明細書に示される混合攪拌機中の溶液A₇に、B₇とD₇の全量を1分間かけて添加した。EAgを149mVに調整し、20分間オストワルド熟成した後にC₇とE₇の全量を320分間かけて添加した。その間、EAgは149mVに制御した。

【0276】添加終了後、直ちに脱塩、水洗を行った。このように作成したEm-7は、ハロゲン化銀粒子の全投影面積の65%が(100)面を主平面とする平板状粒子よりなり、平均厚さ0.14μm、平均直径は1.0μm、CV=25%であることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0277】乳剤-9の調製

C₇、E₇添加終了後にBrを0.2モル%含むKBr溶液を添加する以外は乳剤-8と同様に調製した。

【0278】乳剤-10の調製

C₇、E₇添加終了後にG₆を添加しKSCN存在下でBrを0.2モル%含むKBr溶液を添加する以外は乳剤-8と同様に調製した。

【0279】被覆層ハライド組成の測定

乳剤-1~10の被覆層ハライド組成を次の手順で求めた。

【0280】〈試料前処理〉セーフライト下で、以下の手順に従い測定用試料を作成した。

【0281】40℃に保ったアルカリプロテアーゼ0.05%水溶液10mlに対して暖めた乳剤を1ml加え、攪拌しながら40℃に20分間保持しゼラチンを分解した。次に40℃の蒸留水を加え50mlに仕上げた液を3000rpmにて回転する基板上に100μl滴下させ乾燥させた。基板としてはSbドープされた低抵抗CZシリコン(100)単結晶ウェハを硝酸、アセトン、エタノール、蒸留水に順に超音波洗浄をおこない乾燥させた後、減圧した大気雰囲気にてグロー放電処理をしたものを使用した。

【0282】試料は全く同一の手順で2点作成し、一方は次項のTOF-SIMSに使用し、他方は日立製S5000H型走査電子顕微鏡を用いて二次電子像を撮影し写真に記録するために使用した。写真からハロゲン化銀粒子が凝集または密集せず基板上に様に分散している点を確認した。

【0283】〈測定〉TOF-SIMS装置としてはPHI社製TFS-2000型を用い、一次イオン種としてGa⁺を加速電圧25kVにてDCモード時のビーム電流を0.2~0.45nAの範囲で調整し、いずれの測定対象に対しても7~12nmの分析深さが得られるようにした。

【0284】二次イオンとしては⁷⁹Br⁻、⁸¹Br⁻、³⁵Cl⁻、³⁷Cl⁻、¹²⁷I⁻を測定し、パルス化イオンガン周波数は10kHz、パルス巾は10nsecにそれぞれ設定した。ビーム走査領域は20μm×20μmとし、走査領域から放出される二次イオン個数を放出位置に対応させてメモリー上に256×256のデータ配列として15分間継続して記録した。測定が終了したらビーム走査領域が重複しない位置まで試料をずらし、同様にして、他の粒子と凝集または密集せず基板上に配置された粒子の少なくとも50個以上の測定が終了するまで繰り返す、得られたデータ配列はそれぞれ磁気記録媒体に記録した。また、混合された巨大粒子の中央部分がビーム走査領域になるように試料をずらし、上記と同一の条件でビーム照射を行った。

【0285】上記一連の測定を終了した試料は前記走査電子顕微鏡を用いて、TOF-SIMS測定のためにイオンビームが照射された箇所における二次電子像を撮影し写真に記録した。TOF-SIMS測定前の写真との比較では、粒子形状の変形やプリントアウト銀生成の程度に差は認められなかった。

【0286】〈データ処理〉乳剤1~7の測定で得られた、⁷⁹Br⁻、⁸¹Br⁻、¹²⁷I⁻なる二次イオン個数を表す3種の配列、A(⁷⁹Br⁻)、A(⁸¹Br⁻)、A(¹²⁷I⁻)はB(Br)=A(⁷⁹Br⁻)+A(⁸¹Br⁻)、B(I)=A(¹²⁷I⁻)のそれぞれ一価の二次イオン強度の総和Br⁻、I⁻の強度を表す配列に変換し、

$$C(AgI\%) = 100 \times B(I) / (B(I) + B(Br))$$

によって被覆層ヨウ化銀含有率の2次元分布を表す配列C(AgI%)を得た。

【0287】次にB(Br)における配列要素にしきい値=80を定め、配列要素のうち80に満たないものを選び、それと対応するC(AgI%)の要素を0とする操作を行いC'(AgI%)を得た。C'(AgI%)は閾値により補正された被覆層ヨウ化銀含有率の2次元分布を表す配列であり、このなかで0以外の値を持ち隣接して一群を形成する要素をひとつにまとめて平均値mおよび標準偏差を求めCV値kを計算した。同様にして少なくとも50個のハロゲン化銀粒子についてmおよびkの値をそれぞれ求め、全てのmの平均値および標準偏差から変動係数Gを、また、全てのkの平均値Kを求めた。同様にして乳剤8~10についても値を求めた。

【0288】得られた結果を表2に示す。

【0289】

【表2】

乳剤	トータルハライド組成	被覆層					備考
		沃化銀含有率 (測定粒子の 平均値 mol %)	臭化銀含有率 (測定粒子の 平均値 mol %)	塩化銀含有率 (測定粒子の 平均値 mol %)	粒子内ハロゲン組 成分布 K(測定粒子 の平均%)	粒子間 ハロゲン 組成成分布 G (%)	
乳剤-1	AgBr ₁₀₀	0.0	100.0	0.0	-	-	比較
乳剤-2	AgBr _{99.8} I _{0.2}	2.2	97.8	0.0	55	55	比較
乳剤-3	AgBr _{99.8} I _{0.2}	2.5	97.5	0.0	50	45	比較
乳剤-4	AgBr _{99.8} I _{0.2}	7.1	92.9	0.0	55	57	比較
乳剤-5	AgBr _{99.8} I _{0.2}	6.0	90.5	0.0	40	22	本発明
乳剤-6	AgBr _{99.8} I _{0.2}	5.3	99.0	0.0	35	32	本発明
乳剤-7	AgBr _{99.8} I _{0.2}	14.3	85.7	0.0	49	23	本発明
乳剤-8	AgCl _{99.9} I _{0.1}	0.0	0.0	100.0	-	-	比較
乳剤-9	AgCl _{99.7} Br _{0.2} I _{0.1}	0.0	7.5	92.5	48	40	比較
乳剤-10	AgCl _{99.7} Br _{0.2} I _{0.1}	0.0	1.5	98.5	17	20	本発明

【0290】引き続き、乳剤1～7を47℃にした後に、分光増感色素A、Bの所定量を、固体微粒子状の分散物として添加後にチオシアン酸アンモニウム、塩化金酸及びチオ硫酸ナトリウムの混合水溶液及びトリフェニルホスフィンセレンナイドの分散液を加え、総計2時間30分の熟成を施した。熟成終了時に安定剤として4-ヒ

ドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン(TAI)の適量を添加した。

【0291】分光増感色素及びその他の添加剤と、それらの添加量(AgX1モル当たり)を下記に示す。

【0292】

分光増感色素(A) 390mg

5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンナトリウム塩の無水物

分光増感色素(B) 4mg

5, 5'-ジ(ブトキシカルボニル)-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニンナトリウム塩の無水物

アデニン 10mg

チオ硫酸ナトリウム 3.3mg

チオシアン酸アンモニウム 50mg

塩化金酸 2.0mg

沃化銀微粒子 5mmol

トリフェニルホスフィンセレンナイド 4.0mg

安定剤(TAI) 1000mg

ここでいう沃化銀微粒子とは乳剤成長時に用いた、3重量%のゼラチンと、沃化銀粒子(平均粒径0.05μm)から成る微粒子乳剤のことである。

【0293】分光増感色素の固体微粒子状分散物は特開平5-297496号に記載の方法に準じた方法によって調製した。

【0294】即ち分光増感色素の所定量を予め27℃に調温した水に加え高速攪拌機(ディゾルバー)で3,500rpmにて30～120分間にわたって攪拌することによって得た。

【0295】上記のセレン増感剤の分散液は次のように調製した。即ち、トリフェニルホスフィンセレンナイド120gを50℃の酢酸エチル30kg中に添加、攪拌

し、完全に溶解した。他方で写真用ゼラチン3.8kgを純水38kgに溶解し、これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム25wt%水溶液93gを添加した。次いでこれらの2液を混合して直径10cmのディゾルバーを有する高速攪拌型分散機により50℃において分散翼周速40m/秒で30分間分散を行った。その後速やかに減圧下で、酢酸エチルの残留濃度が0.3wt%以下になるまで攪拌を行いつつ、酢酸エチルを除去した。その後、この分散液を純水で希釈して80kgに仕上げた。このようにして得られた分散液の一部を分取して実験に使用した。

【0296】また乳剤-8～10を引き続き以下の方法で増感を施した。乳剤を55℃にした後に、分光増感色

素(C)、(D)の所定量を、固体微粒子状の分散物として添加した。その後さらに、硫黄増感剤、セレン増感剤、金増感剤および化合物(R)を加えて総計90分間の熟成を施し、熟成終了時に安定剤として4-ヒドロキ

シ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン(TAI)を適量加えた。

【0297】

(熟成工程において添加した化合物とその量)

沃化銀微粒子乳剤	5mmol
分光増感色素(C)	280mg
分光増感色素(D)	40mg
硫黄増感剤	20mg
金増感剤	1.0mg
セレン増感剤(トリフェニルホスフィンセレナイド)	4.0mg
化合物(R)	5.0mg
安定剤(TAI)	50mg

得られた乳剤に後記する添加剤を加え乳剤層塗布液とした。また同時に後記の横断光遮光層塗布液、保護層塗布液も調製した。支持体としてはグリシジルメタクリレート50wt%、メチルアクリレート10wt%、ブチルメタクリレート40wt%の3種モノマーからなる共重合体を主成分とする層、架橋したゼラチンを主成分とする層からなる下塗層を支持体面に塗布した濃度0.15に青色着色したX線用のポリエチレンテレフタレートフ

ィルムベース(厚みが175 μ m)を使用した。

【0298】この支持体両面に下記の横断光遮光層を塗設し、さらに支持体の両面に支持体に近い側から乳剤層、保護層の順になるように上記の乳剤層塗布液と保護層塗布液を下記の所定の量になるように同時重層塗布し乾燥した。なお、添加量はハロゲン化銀感光材料の片側面1m²あたりの量で示した。

【0299】

第1層(横断光遮光層)

固体微粒子分散体染料(AD)	180mg/m ²
ゼラチン	0.2g/m ²
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5mg/m ²
化合物(I)	5mg/m ²
ラテックス(L)	0.2g/m ²
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1, 3, 5- トリアジンナトリウム塩	5mg/m ²
コロイダルシリカ(平均粒径0.014 μ m)	10mg/m ²
硬膜剤(A)	2mg/m ²

第2層(乳剤層)上記で得た各々の乳剤に下記の各種添加剤を加えた。

【0300】

化合物(G)	0.5mg/m ²
2, 6-ビス(ヒドロキシアミノ)-4-ジエチルアミノ -1, 3, 5-トリアジン	5mg/m ²
モ-ブチル-カテコール	130mg/m ²
ポリビニルピロリドン(分子量10,000)	35mg/m ²
スチレン-無水マレイン酸共重合体	80mg/m ²
ポリスチレンスルホン酸ナトリウム	80mg/m ²
トリメチロールプロパン	350mg/m ²
ジエチレングリコール	50mg/m ²
ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド	20mg/m ²
1, 3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸	500mg/m ²
アンモニウム	
2-メルカプトベンツイミダゾール-5-スルホン酸 ナトリウム	5mg/m ²
化合物(H)	0.5mg/m ²
n-C ₄ H ₉ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	350mg/m ²

化合物(M)	5mg/m ²
化合物(N)	5mg/m ²
化合物(R)	2mg/m ²
コロイダルシリカ	0.5g/m ²
ラテックス(L)	0.2g/m ²
デキストラン(平均分子量1000)	0.2g/m ²
化合物(P)	0.2g/m ²
ロイコ化合物(例示No.76)	表3に示す量
化合物(Q)	0.2g/m ²

ただし、ゼラチンとしては0.8g/m²になるように 【0301】
調整した。

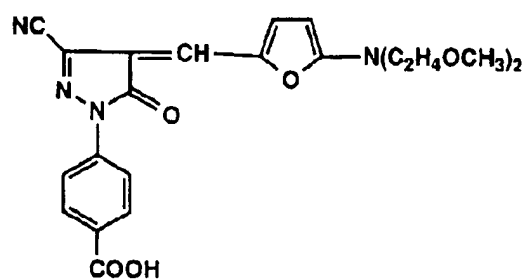
第3層(保護層)

ゼラチン	0.6g/m ²
ポリメチルメタクリレートからなるマツト剤 (面積平均粒径7.0μm)	50mg/m ²
ホルムアルデヒド	20mg/m ²
2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5- トリアジンナトリウム塩	10mg/m ²
ビス-ビニルスルホニルメチルエーテル	36mg/m ²
ラテックス(L)	0.2g/m ²
ポリアクリルアミド(平均分子量10000)	0.1g/m ²
ポリアクリル酸ナトリウム	30mg/m ²
ポリシロキサン(SI)	20mg/m ²
化合物(I)	12mg/m ²
化合物(J)	2mg/m ²
化合物(S-1)	7mg/m ²
化合物(K)	15mg/m ²
化合物(O)	50mg/m ²
化合物(S-2)	5mg/m ²
C ₉ F ₁₉ -O-(CH ₂ CH ₂ O) ₁₁ -H	3mg/m ²
化合物(T)	2mg/m ²
化合物(U)	1mg/m ²
硬膜剤(B)	2mg/m ²

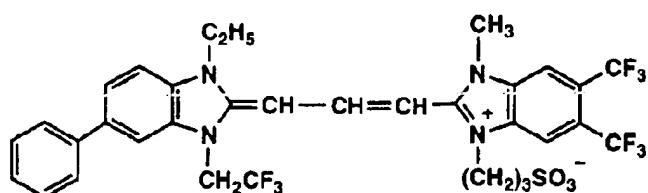
【0302】

【化34】

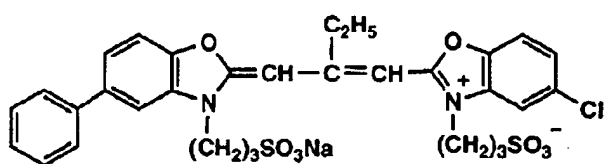
固体微粒子分散体染料(AD)



分光増感色素(C)



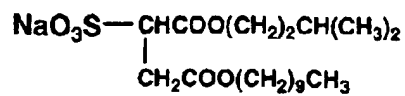
分光増感色素(D)



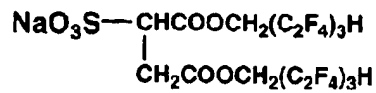
【0303】

【化35】

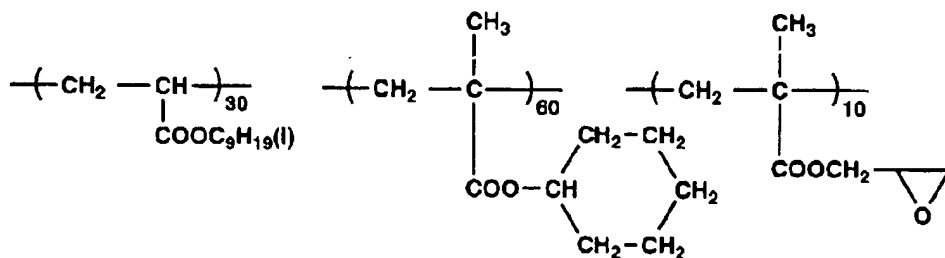
化合物 (S-1)



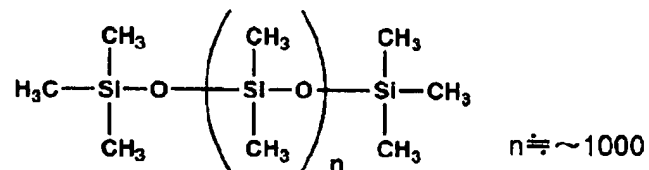
化合物 (S-2)



ラテックス (L)



ポリシロキサン (S1)



化合物 (O)



【0305】

【化37】

【0310】操作(B)

炭酸カリウム19500g、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール8.15g、炭酸水素ナトリウム3.25g、グルタルアルデヒド亜硫酸付加物650g、ポリエチレングリコール6000を1354gを操作

(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は30.0mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を9.90gにして圧縮打錠を行い、2500個の現像補充用錠剤F剤を作成した。

【0311】次に以下の操作で定着用錠剤を作成した。

【0312】操作(C)

チオ硫酸アンモニウム18560g、亜硫酸ナトリウム1392g、水酸化ナトリウム580g、エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2.32gを(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は500mlとし、造粒後、

現像液スターター

氷酢酸

2.98g

KBr

4.00g

水を加えて1リットルとした。

【0315】現像処理開始(ランニング開始)時には、現像用錠剤を希釈水で希釈調製した現像液16.5リットルに対してスターター330mlを添加した液をスタート液として現像槽を満たして処理を開始した。尚、スターターを添加した現像液のpHは10.45であった。

【0316】先に調製した感光材料に現像処理後の光学濃度が1.0となるように露光を施し、ランニングを行った。ランニングには自動現像機SRX-502に固体処理剤の投入部材をつけ、処理速度が25秒で処理できるように改造したものをを用いた。

【0317】ランニング中は現像液には感光材料1.00m²当たり、上記A剤を1個、B剤を2個と水を20ml添加して行った。A、B各を20mlの水に溶解し

現像液組成(水1000ml当たりの組成を以下に示す。)

炭酸カリウム	120.0g
エリソルビン酸ナトリウム	40.0g
ジエチレントリアミンペンタアセティックアシッド・5Na	5.0g
(DTPA)	
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.05g
炭酸水素ナトリウム	20.0g
フェニドン	3.0g
亜硫酸ナトリウム	15.0g
ポリエチレングリコール	15.0g
グルタルアルデヒド亜硫酸付加物	4.0g

定着用液組成(水1000ml当たりの組成を以下に示す。)

チオ硫酸アンモニウム	160.0g
亜硫酸ナトリウム	12.0g

造粒物を60℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を8.214gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤G剤を作成した。

【0313】操作(D)

ほう酸1860g、硫酸アルミニウム・18水塩6500g、氷酢酸1860g、硫酸(50wt%)928gを操作(A)と同様、粉碎、造粒する。水の添加量は100mlとし、造粒後、50℃で30分間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去する。このようにして得られた混合物を菊水製作所(株)製タフプレストコレクト1527HUを改造した打錠機により1錠当たりの充填量を4.459gにして圧縮打錠を行い、2500個の定着補充用錠剤H剤を作成した。

【0314】

たときのpHは10.70であった。定着液には感光材料1.00m²当たり上記C剤を4個、D剤を2個と水を50ml添加した。各処理剤1個に対して水の添加速度は処理剤の添加とほぼ同時に開始し処理剤の溶解速度におよそ比例して10分間等速で添加した。

【0318】

処理条件

現像	35℃	8.2秒
定着	33℃	5.0秒
水洗	常温	4.5秒
スクイズ		1.6秒
乾燥	40℃	5.7秒
計		25秒

ほう酸	10.0g
水酸化ナトリウム	5.0g
水酢酸	10.0g
硫酸アルミ・18水塩	35.0g
硫酸(50wt%)	5.0g
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム2水塩	0.02g

得られた試料を蛍光増感紙K0-250ではさみ、ペネトロメーターB型(コニカメディカル株社製)を介してX線照射後、前記現像液処方にて全処理時間25秒処理を行い感度、カブリの測定を行った。感度は試料1が最低濃度+1.0の濃度を得るのに必要なX線露光量の逆数を100とした相対値で示した。

【0319】CPは各々の試料の最大濃度を現像銀量で除した値で示した。

【0320】保存性の代用評価として試料を23℃、48%RH下で4時間放置後防湿袋で密閉し55℃で4日

間放置した後、同様の露光処理を行った。

【0321】増感紙汚染は試料と増感紙を500往復こすりあわせ目視で表面を観察し評価した。

【0322】銀画像の色調は得られた処理済み感材の濃度1.5の部分の色調を目視で観察し、黄色味を帯びた黒色を1とし、青味を帯びた純黒色を4とする4段階で評価した。

【0323】得られた結果を表3に示す。

【0324】

【表3】

試料 No.	乳剤	ロイコ化合物 添加量 (mol/molAg)	保存前		保存後				備考
			感度	CP	感度	銀色調	カブリ	増感紙汚れ	
1	乳剤-1	2×10^{-2}	100	70	75	4	0.001	認められない	比較
2	乳剤-2	2×10^{-2}	110	70	85	4	0.010	認められない	比較
3	乳剤-3	2×10^{-2}	116	66	88	4	0.005	認められない	比較
4	乳剤-4	2×10^{-2}	115	55	90	4	0.009	認められない	比較
5	乳剤-5	-	130	92	120	3	0.002	認められない	本発明
6	乳剤-5	2×10^{-2}	130	94	119	4	0.004	認められない	本発明
7	乳剤-6	-	128	95	110	3	0.002	認められない	本発明
8	乳剤-6	2×10^{-2}	128	97	108	4	0.004	認められない	本発明
9	乳剤-7	-	130	85	120	3	0.005	認められない	本発明
10	乳剤-7	2×10^{-2}	130	88	119	4	0.007	認められない	本発明
11	乳剤-8	2×10^{-2}	50	70	45	4	0.003	認められない	比較
12	乳剤-9	2×10^{-2}	65	80	50	4	0.004	認められない	比較
13	乳剤-10	-	85	90	80	3	0.002	認められない	本発明
14	乳剤-10	2×10^{-2}	85	92	80	4	0.004	認められない	本発明

【0325】表3より本発明により経時後も銀画像の色調が良好で、かつ増感紙汚染としての転写がなく、写真性能の変動の少ないハロゲン化銀写真感光材料であることが分かる。

【0326】

【発明の効果】本発明により、経時後も銀画像の色調が良好で、かつ増感紙汚染としての転写がなく、写真性能の変動の少ないハロゲン化銀写真感光材料が得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G21K 4/00

識別記号

FI

G21K 4/00

Z